

THÈSE

ETUDE DES DISTRIBUTIONS D'INTERSTITIELS ET
DE LEUR EVOLUTION DANS LES
SOLUTIONS SOLIDES FER-AZOTE.

présentée devant l'Université de NANCY I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Jacques F O C T

Ingénieur Civil des Mines

Diplômé de l'Enseignement Supérieur

Docteur-Ingénieur

Maître-Assistant

Soutenue le 28 Juin 1973 devant la Commission d'Examen

J U R Y

M. le Professeur

R. FAIVRE

Président

M. le Doyen

J. AUBRY

MM. les Professeurs

A. MICHEL

J. de FOUQUET

P. GOBIN

1 9 7 3

THÈSE

ETUDE DES DISTRIBUTIONS D'INTERSTITIELS ET
DE LEUR EVOLUTION DANS LES
SOLUTIONS SOLIDES FER-AZOTE,

présentée devant l'université de PARIS I
pour obtenir le grade de Docteur en Sciences Physiques

Jacques F. O. C. T.

Ingénieur Civil des Mines

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Reçue le 28 Juin 1972 avant la Commission d'Examen

1972

M. le Président

M. F. A. D. E.

M. L. D. E.

M. le Secrétaire

M. L. D. E.

M. le Rapporteur

M. MICHEL

M. le Rapporteur

M. G. R. I. N.

THÈSE

ETUDE DES DISTRIBUTIONS D'INTERSTITIELS ET DE LEUR EVOLUTION DANS LES SOLUTIONS SOLIDES FER-AZOTE .

présentée devant l'Université de NANCY I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Jacques FOCT

Ingénieur Civil des Mines

Diplômé de l'Enseignement Supérieur

Docteur-Ingénieur

Maître-Assistant

Soutenue le 28 Juin 1973 devant la Commission d'Examen

J U R Y

M. le Professeur

R. FAIVRE

Président

M. le Doyen

J. AUBRY

MM. les Professeurs

A. MICHEL

J. de FOUQUET

P. GOBIN

1 9 7 3

1944 - 1945

A Monsieur le Professeur René FAIVRE
Témoignage de reconnaissance.

AVANT - PROPOS

Rien dans l'étude que je présente n'est le fruit d'un travail solitaire. Devant les omissions que je commets, je prie ceux qui méritent ma reconnaissance sans les citer de m'excuser.

Malgré les lourdes responsabilités qu'il assume à Vitry et à Orsay, Monsieur le Professeur André MICHEL a accepté de juger ce travail ; je lui exprime tous mes remerciements ainsi que mon plus vif respect pour les travaux qu'il dirige.

Monsieur le Doyen Jacques AUBRY a toujours témoigné le plus grand intérêt autant pour mes études sur les nitrures que pour celles que j'ai consacrées aux oxydes en collaboration avec les chercheurs de son laboratoire. Je le prie d'accepter l'expression de ma vive reconnaissance.

En m'accueillant dans le groupe "Frottement intérieur", Messieurs les Professeurs Jacques de FOUQUET et Pierre GOBIN ne m'ont pas simplement permis d'assister à de savantes réunions mais ils m'ont communiqué les plans de dispositifs expérimentaux, m'ont invité dans leurs laboratoires et m'ont donné de précieux conseils. Je les remercie infiniment d'avoir accepté d'examiner mon travail.

C'est Monsieur P.A. FLINN, Professeur à Pittsburgh, qui lors de son trop bref passage en France, m'a, par son lumineux enseignement, converti à la spectrométrie Mössbauer. J'ai toujours ressenti pour ce Professeur exceptionnel la plus vive admiration.

Pendant des mois nous avons, au sein de l'équipe Mössbauer du Laboratoire de Métallurgie, partagé enthousiasme, joie et difficultés. Je remercie amicalement mes compagnons : Jean-Marie GENIN, Maître de Conférences, qui m'a fait bénéficier de l'expérience qu'il a acquise aux Etats-Unis dans l'étude du vieillissement de la martensite fer-carbone ; Christian LE CORRE qui a partagé avec moi son expérience dans l'étude des oxydes ; Gérard LE CAER, à qui nous devons de subtils programmes de dépouillement numérique et avec qui j'ai eu les plus fréquentes et fructueuses discussions.

En créant avec HOANG-GIA-KY une équipe de frottement intérieur, j'ai trouvé un collègue dynamique sans le concours duquel mon travail serait considérablement retardé.

Si, en dépit des préséances, je n'ai pas encore exprimé ma gratitude à Monsieur le Professeur René FAIVRE, la raison n'est pas l'omission mais le souci d'insister sur la reconnaissance que je dois à celui qui a dirigé mon travail. Dès mon arrivée dans le laboratoire de Monsieur le Professeur FAIVRE, j'ai été conquis par le Maître qui dépense son énergie au profit des hommes qu'il dirige. Je souhaite me montrer digne d'un tel enseignement.

INTRODUCTION

Les solutions solides fer-azote ont fait l'objet d'un intérêt modéré par rapport à celui qu'ont suscité les alliages fer-carbone. Une des raisons les plus importantes tient sans doute à la faible solubilité de l'azote dans les alliages ferreux élaborés selon les procédés habituels de la sidérurgie.

Comme dans les autres phases interstitielles, les rayons X conduisent à la détermination sans ambiguïté des positions des atomes de fer. Les atomes d'azote sont, eux, beaucoup plus difficiles à situer. Le caractère plus ou moins ordonné de l'occupation des sites interstitiels disponibles, ne fut d'ailleurs que très rarement étudié.

C'est cette distribution des atomes d'azote et son évolution dans des conditions métastables que nous cherchons à préciser en nous appuyant sur des résultats de spectrométrie Mössbauer, de frottement intérieur et de microscopie électronique.

La spectrométrie Mössbauer, dont l'efficacité est démontrée par d'innombrables travaux, conduit à des informations directes de nature statistique et hyperfine sur les environnements des noyaux résonnants. Bien que les résultats ainsi obtenus ne concernent directement que le fer, le fait que les environnements du fer et ceux des différents éléments d'alliage soient liés, permet de reconstituer au moins partiellement "le point de vue" des éléments non résonnants tels que l'azote. Malgré le caractère non sélectif de la sensibilité du frottement intérieur aux différents phénomènes, la mesure du frottement intérieur s'est révélée extrêmement précieuse dans l'étude des interstitiels, de leur diffusion et des phénomènes de pré-précipitation. Deux faits qui touchent à notre étude ont été établis en tout ou en partie grâce

à des mesures de frottement intérieur : occupation des sites octaédriques de la ferrite par le carbone ou l'azote ; existence du nitrure α'' dont l'identification et la structure ont été formellement établies par K.H. Jack, à partir de la diffraction des rayons X.

La microscopie électronique et la diffraction des électrons offrent également des moyens puissants de recherche pour les solutions solides interstitielles ; en particulier, la valeur élevée du facteur atomique de l'interstitiel donne, à des réflexions très faibles ou invisibles aux rayons X, une intensité importante. Nous n'avons pas cependant utilisé la mesure des intensités en raison des difficultés d'interprétation nombreuses et bien connues.

Bien sûr, la diffraction des rayons X fut abondamment pratiquée au cours de notre étude pour identifier les phases mais pas pour situer les atomes d'azote.

Les problèmes liés à la distribution des interstitiels sont nombreux et, pensons-nous, importants : vieillissement, pré-précipitation, précipitation, propriétés thermodynamiques, propriétés magnétiques et électroniques. Un aspect en particulier touche à l'explication des modifications de propriétés mécaniques dans la martensite. On sait l'effet des interstitiels sur la limite élastique et l'importance du piégeage à basse température ; il se peut cependant, et nous le vérifierons, que des phénomènes de mise en ordre apparaissent simultanément et contribuent, eux aussi, à la modification des propriétés mécaniques.

Nous avons étudié les répartitions d'interstitiels dans les solutions solides fer-azote γ , α' , α'' , γ' , ϵ et ζ que nous avons considérées comme métastables.

Pour donner à cette étude, limitée à des alliages binaires, des chances de retombées technologiques favorisées par le rôle considérable que joue l'azote dans les traitements de surface, il est nécessaire d'observer les modifications apportées par l'addition d'un troisième élément soit substitutionnel comme le nickel, le manganèse, le chrome, soit interstitiel comme dans les carbonitrures.

CHAPITRE I

PROCEDES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Pour séparer les conditions expérimentales spécifiques à notre étude des techniques et des propriétés connues, nous avons consacré à ces dernières trois annexes concernant :

- les principaux résultats sur les solutions solides fer-azote (Annexe I)
- les principes essentiels de spectrométrie Mössbauer (Annexe II)
- quelques considérations sur l'utilisation des mesures de frottement intérieur (Annexe III).

Dans le présent chapitre, nous décrivons brièvement le mode d'élaboration des échantillons, puis nous donnons une rapide description des installations de spectrométrie Mössbauer et de mesure du frottement intérieur.

I.1 - Elaboration des échantillons

Avant nitruration, les échantillons de fer ont soit la forme de feuilles ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) d'épaisseur uniforme comprise entre 10 et 100 μm , soit celle de fils de diamètre 1,7 mm et de longueur 8 cm. Le fer de fusion de zone est fourni par "Cristal Tec" ; la teneur en impuretés est de l'ordre de quelques millièmes de pourcents.

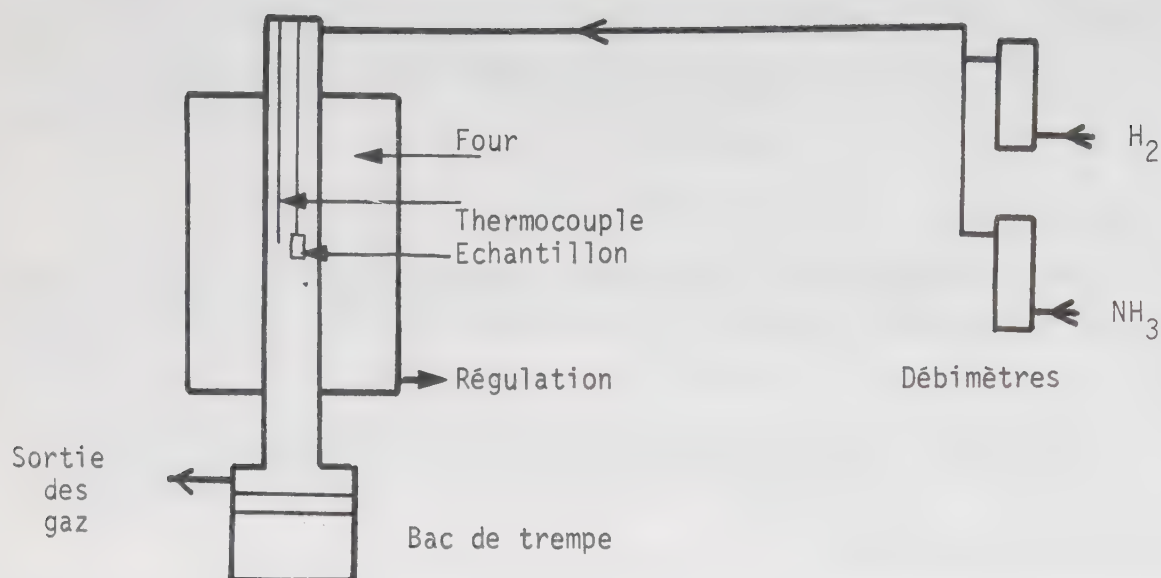


FIGURE I.1

Installation de nitruration

Dans le four vertical de nitruration (*figure I.1*), les échantillons sont suspendus par un fil de tungstène ($\varnothing = 3 \mu\text{m}$). La fusion du fil par effet Joule ou l'utilisation d'un dispositif magnétique provoque la chute des échantillons dans le bac de trempe. Le liquide de trempe, eau salée à 100 g/litre, permet une trempe rapide et sa densité est suffisante pour que l'on puisse éviter la dissolution de l'ammoniac dans l'eau en la protégeant par une couche de phtalate de butyle.

Ce n'est qu'en présence d'azote "actif" obtenu par dissociation de l'ammoniac ou par ionisation que l'on arrive à obtenir des solutions solides fer-azote concentrées, le pouvoir nitrurant de l'azote gazeux est en effet sous pression atmosphérique extrêmement faible. Dans le mélange gazeux NH_3 , N_2 , H_2 le potentiel chimique de l'azote est suffisant pour équilibrer la valeur élevée qu'il a dans la phase solide et l'on définit alors un potentiel nitrurant par le rapport r

$$\frac{P_{\text{NH}_3}}{[P_{\text{H}_2}]^{-3/2}} \quad (1 \text{ à } 3).$$

A la température T et pour une valeur bien définie de r , la nature et la composition de la phase solide sont parfaitement définies. La reproductibilité des expériences est donc liée à la possibilité de contrôler les pressions partielles d'ammoniac et d'hydrogène au voisinage de la surface de l'échantillon de façon à permettre la réaction équilibrée suivante :



Nous admettons avec H.J. Goldschmidt (4) que l'éventualité d'un composé ternaire métal-azote-hydrogène est peu probable dans le cas du fer contrairement au cas des métaux des groupes III et IV.

A 700°C , la pression partielle d'ammoniac à l'équilibre avec l'hydrogène et l'azote n'est que 10^{-5} atmosphère. Aussi est-il nécessaire d'assurer une valeur suffisante à la pression d'ammoniac en maintenant dans le four un flux gazeux. Pour des raisons de simplicité, nous nous sommes contenté de mesurer les débits d'hydrogène et d'ammoniac à l'entrée du four. La composition et la nature de la solution solide obtenue à différentes températures est une fonction que nous avons déterminée expérimentalement (*figure I.2*) de la composition du mélange gazeux introduit. Qualitativement, les résultats obtenus sont comparables à ceux d'autres expérimentateurs.

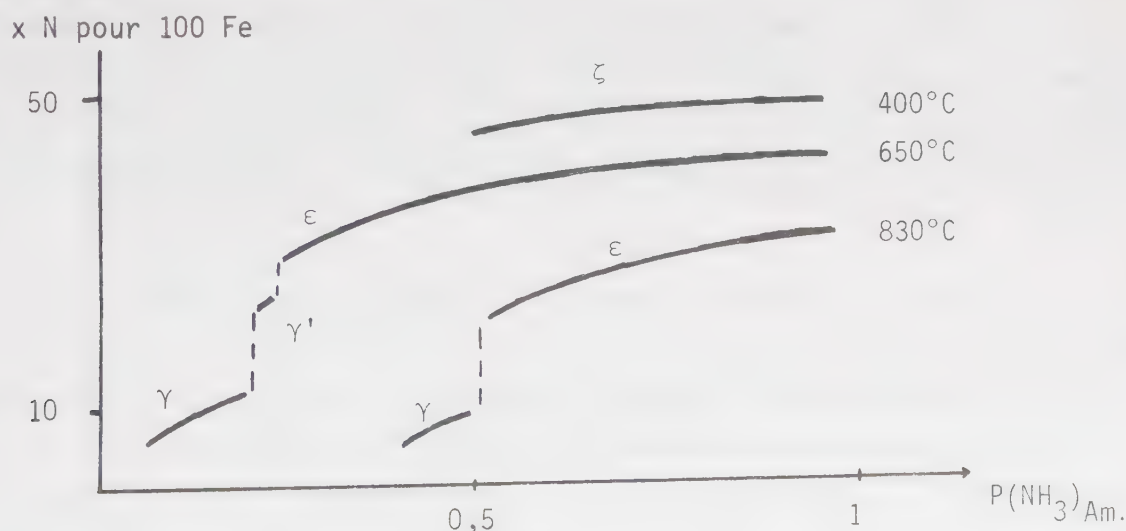


FIGURE I.2

Composition et nature d'un alliage en fonction de la température et de la pression d'ammoniac.

Les conditions de catalyse sont très difficiles à maîtriser puisque le fer introduit et certains des accessoires tels que la gaine des thermocouples agissent comme catalyseurs. Bien que nos résultats soient insuffisamment précis pour permettre une exploitation thermodynamique analogue à celle de D. Atkinson et C. Bodsworth, ils sont suffisants pour obtenir des solutions solides de nature et de composition cherchées.

Nous devons signaler qu'en-dessous de 450°C, la pression de vapeur d'eau qui subsiste dans l'ammoniac est parfois suffisante pour que les échantillons soient recouverts d'une pellicule d'un oxyde que nous avons identifié comme étant Fe_3O_4 . Cette observation est mentionnée par d'autres expérimentateurs (5 et 6) et il semble que pour les températures élevées, 600°C et plus, le procédé de dessiccation de l'ammoniac utilisé (Ca O et Na OH) soit suffisant pour que nous n'ayons pas à craindre d'oxydation.

I.2 - Technique Mössbauer

I.2.1 Description du spectromètre utilisé

Depuis le remplacement du compteur proportionnel et du préamplificateur que nous avons construits, par une sonde à cristal d'iodure de sodium, tous les éléments de l'installation sont de fabrication industrielle. Le schéma de la figure I.3 indique les différents constituants et leur dénomination.

Voici en quelques phrases le principe de fonctionnement de l'installation :

- En attachant à chaque incrément de vitesse un canal de stockage de l'analyseur, le générateur de fonction permet d'automatiser l'acquisition du spectre, c'est-à-dire de la fonction $N(v)$ (N : nombre de coups, v vitesse de la source). Le générateur de fonctions Mössbauer, MFG3 (Elscint), fournit à l'analyseur multicanaux, SA41 (Intertechnique) les signaux d'adresse issus d'un oscil'ateur

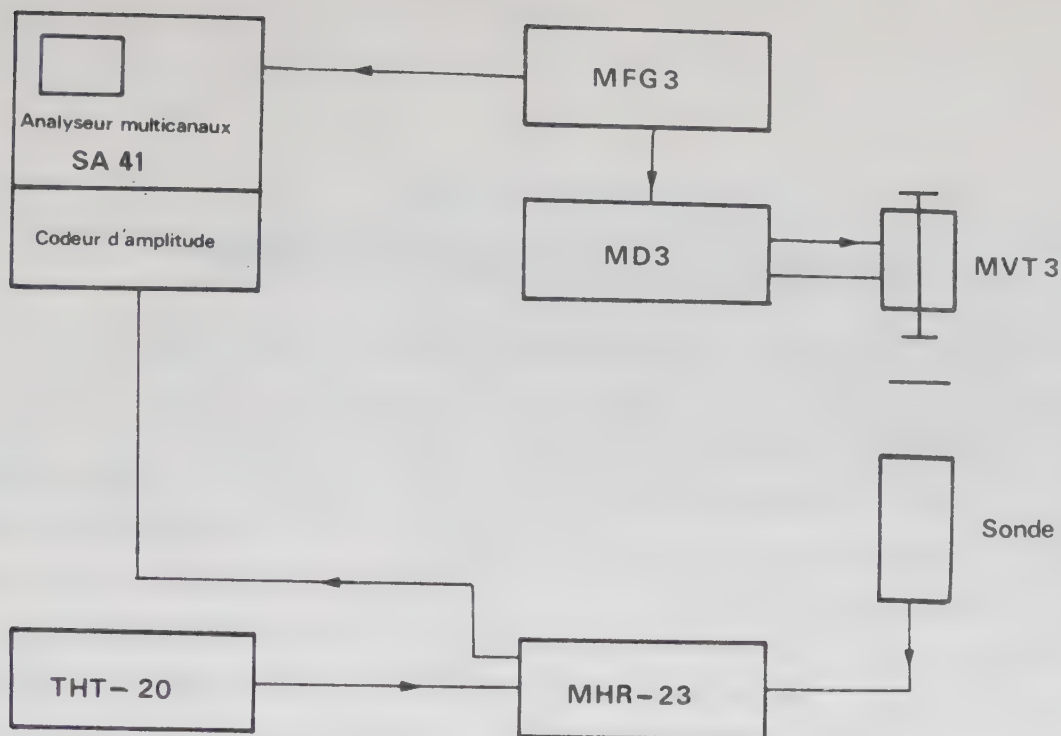


FIGURE I.3

Schéma de l'installation de Spectrométrie Mössbauer

à quartz convertis en signaux analogiques. La fonction $v(t)$ imposée par le générateur MFG3 suivant les modes, vitesse ou accélération constantes, est amplifiée dans l'unité de commande du chariot MD3. Le chariot MVT3, de type haut-parleur, est constitué d'une bobine motrice qui commande le déplacement d'un noyau mobile dont les extrémités sont susceptibles de recevoir des sources radioactives. Pour garantir la linéarité du déplacement à 0,5 % près, une bobine de contrôle permet d'asservir l'amplificateur de puissance (MD3) ; les limites de course du noyau mobile sont repérées par des cellules photoélectriques.

Afin de réduire la durée des expériences, l'installation est équipée d'un dispositif de comptage rapide (500.000 Hz) MHR 23 et d'une sonde Harshaw à cristal de NaI. Le dispositif de comptage comporte un amplificateur et un analyseur monocanal relié au codeur d'amplitude permettant de sélectionner les radiations voisines de 14,4 Kev correspondant à la transition Mössbauer utilisée.

La source (≤ 20 millicuries) est constituée de ^{57}Co dilué dans du palladium.

I.2.2 Mode opératoire et exploitation des résultats

Tous nos spectres ont été effectués dans le mode accélération constante. La distance moyenne source-compteur, variable avec la vitesse, entraîne un niveau de comptage non résonnant qui n'est pas plat et qui doit faire l'objet d'une correction dite de parabole. Pour effectuer cette correction numérique avec suffisamment de précision directement sur le spectre, il est nécessaire de choisir des gammes de vitesse assez étendues : $- 10, + 10$ mm/s pour les échantillons présentant une levée de dégénérescence créée par un champ voisin de 400 KOe et $- 2 + 2$ mm/s pour les paramagnétiques. Compte tenu de la complexité de la plupart des spectres étudiés, nous avons utilisé les 400 canaux de l'analyseur afin d'améliorer la définition.

Pour utiliser pleinement la précision de l'appareillage, le niveau de comptage moyen est compris entre $5 \cdot 10^5$ et 10^6 ce qui correspond à une durée d'acquisition comprise entre 4 et 12 heures suivant l'état de vieillissement de la source, l'épaisseur de l'échantillon et l'importance des écrans thermiques. D'après la formule de C. Protop et C. Nistor (7), l'incertitude sur la position d'un pic sera alors voisine de $50 \cdot 10^{-4}$ mm/s.

Le dépouillement numérique des spectres est fondé sur la minimisation de la somme des carrés des écarts entre un ensemble de profils théoriques (lorentziens) et le spectre expérimental. Le programme d'ajustement numérique mis au point par G. Le Caer (8) est exploité sur des ordinateurs CII 10070 et CDC 6400.

Avec un spectre de 10 pics, la durée d'une itération est voisine de 170 secondes ; pour 20 pics elle est très largement sextuplée. Le programme utilisé permet d'imposer des contraintes sur différents pics en particulier l'égalité des largeurs et amplitudes ce qui permet de séparer des pics très voisins.

L'étalonnage des vitesses est toujours effectué par référence au fer métal. D'après P.A. Flinn (9) les écarts entre les pics extrêmes, moyens et centraux sont respectivement de : 10,627 ; 6,156 et 3,918 mm/s.

et le champ interne de 331 KOe.

L'origine des vitesses correspond au centre du spectre du fer α .

Dans la représentation des spectres, la courbe continue correspond à la somme des profils calculés par l'ordinateur et les points au pourcentage d'effet expérimental relatif à chaque canal.

Un dispositif rudimentaire constitué d'une boîte de polystyrène contenant de l'azote liquide et d'un tube de cuivre permet de porter en moins de quelques dixièmes de seconde un échantillon de la température ambiante à celle de l'azote liquide et de l'y laisser pendant toute la durée d'obtention du spectre.

Ce dispositif permet d'éviter tout vieillissement non contrôlé ; lorsque le vieillissement est lent au voisinage de la température ambiante, les spectres sont effectués avec le cryostat Elscint, beaucoup plus économique en azote liquide que notre installation.

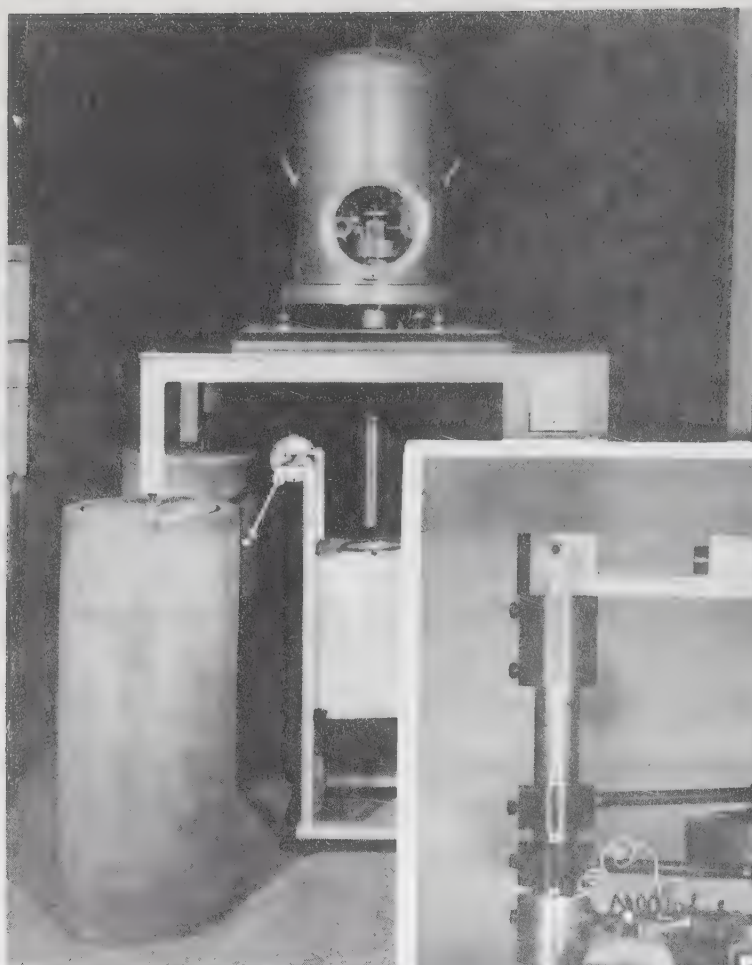
I.3 - Dispositif de mesure du frottement intérieur

Comme nous l'avons déjà indiqué, les généralités concernant les propriétés anélastiques utiles à notre étude sont rappelées en annexe. Limitons nous ici à une description de l'appareillage et à son utilisation.

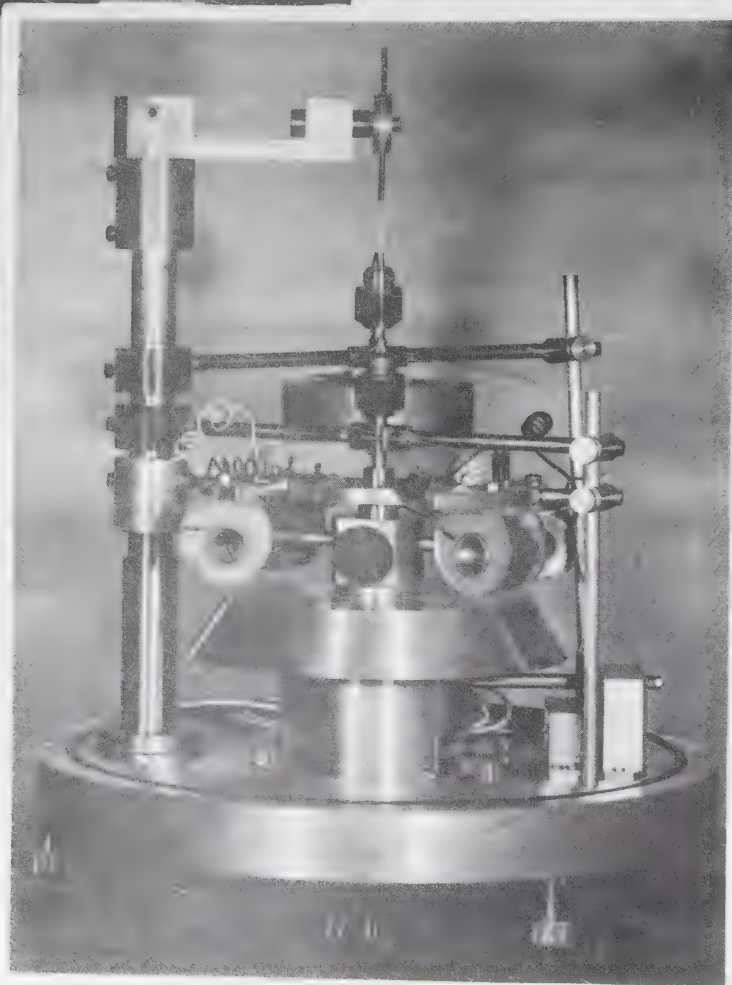
Les similitudes que l'on constate (*figure I.4*) entre notre installation et les appareillages élaborés par l'équipe de P. Gobin ne sont pas fortuites. Le pendule a été construit par la Société S.E.R.M.I. sur des plans dessinés au laboratoire du C.S.T.B. sous la direction de P. Peguin. Le dispositif de mesure analogique de l'énergie d'entretien a été conçu au laboratoire de Physique des Matériaux de l'I.N.S.A. sous la direction de P. Gobin.

I.3.1. Le pendule de torsion

Pour éviter de soumettre l'échantillon à une contrainte statique, le



A - Vue générale



B - Partie supérieure

Fig. 1

Machine à vapeur

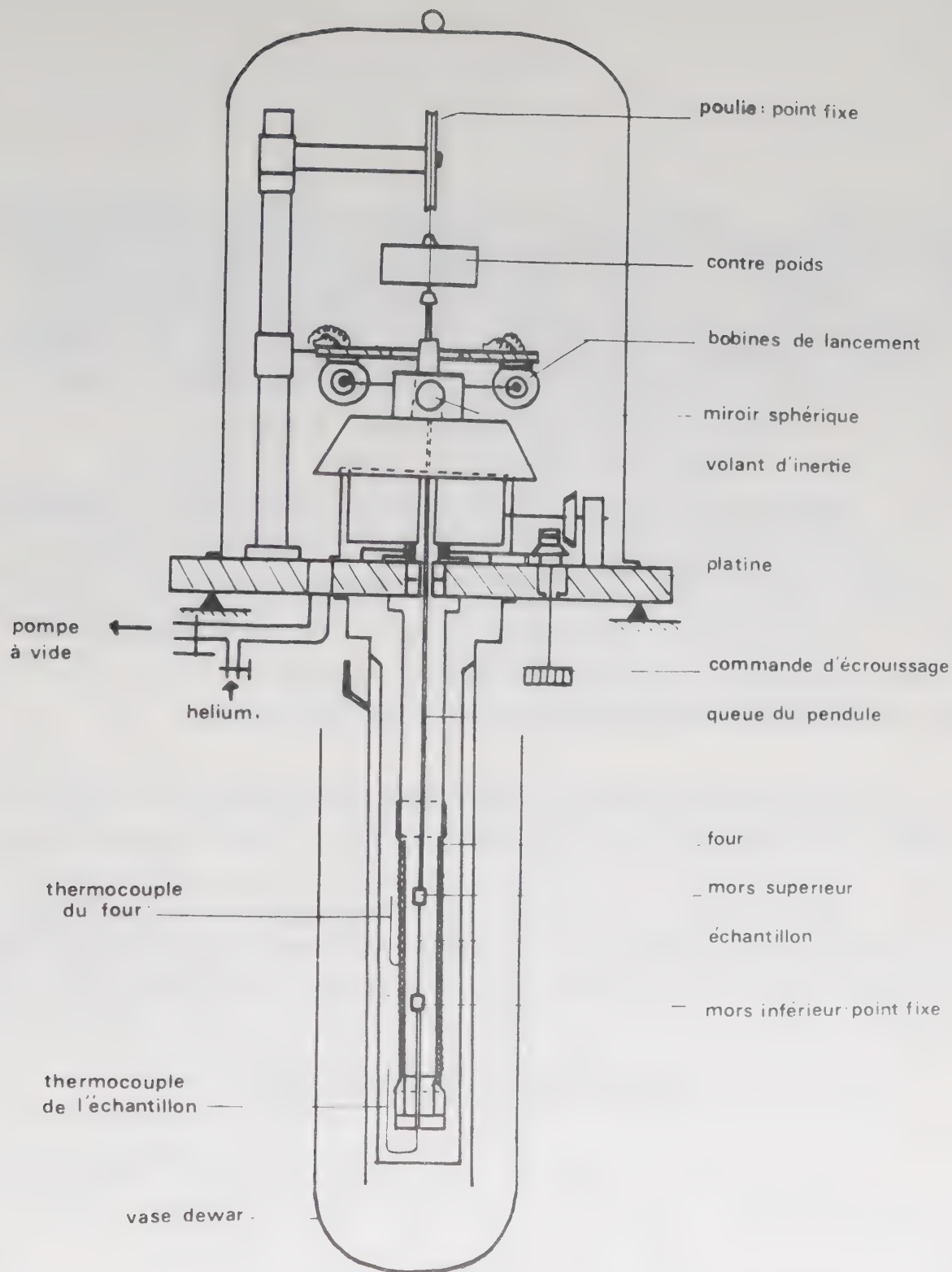


FIGURE I.5

Les différents éléments du pendule de torsion

pendule de torsion est de type inverse ; les différents accessoires sont représentés sur *la figure I.5*. Il est possible d'effectuer les expériences sous des pressions très faibles de quelques centimètres d'hélium ou d'hydrogène, destinées à assurer un échange de chaleur par convection entre le four et l'échantillon. Retenons également les possibilités d'imposer un écrouissage à l'échantillon et d'appliquer un champ magnétique d'une cinquantaine d'Oersteds.

A la différence de certains pendules construits par J.L. Gacougnole, et J. de Fouquet (10), notre appareil ne permet pas de modifier la fréquence d'oscillation en cours de manipulation. Cette fréquence, imposée par le couple de rappel de l'échantillon et l'inertie du volant, le fil de suspension étant pratiquement sans torsion, peut être modifiée par addition ou retrait de masse d'inertie sur le volant entre 0,2 et 10 Hz.

La mise en oscillation du système et son entretien sont assurés par des bobines fixes et des noyaux de fer doux solidaires du volant.

Comme on peut le constater sur *la photographie I.4*, nous avons pris grand soin d'éviter les vibrations de basse fréquence (< 10 Hz) en utilisant un socle très lourd en béton et des amortisseurs de rigidités différentes.

I.3.2 Chauffage et contrôle de la température

Le four est constitué d'un tube de cuivre ($\varnothing = 30$ mm) sur lequel est enroulée une résistance "Thermocoax" (50Ω , 400 W) doublée avant bobinage pour éviter la création d'un champ magnétique. L'ensemble four-éprouvette situé à la partie inférieure du pendule est enfermé dans un tube d'acier inoxydable dont les parois sont, suivant le domaine de température étudié, baignées d'azote liquide ou d'eau froide. Il est possible de faire varier la température entre 80 et 1000°K. Un thermocouple chromel-alumel placé dans le mors inférieur fixe permet de mesurer une température que nous assimilons à celle de l'échantillon. Le contrôle du gradient thermique sur l'échantillon montre que, dans les pires conditions, l'écart maximal est de 2°C. Ce gradient est causé par les déperditions thermiques par conduction

(échantillon-mors) convection et rayonnement. Bien évidemment, ce gradient thermique est indésirable. Il provoque un élargissement de pics étudié pour des phénomènes de relaxation par D. Barrow et Z.C. Szkopiak (11). Il faut cependant indiquer que le gradient est difficile à éliminer, l'inertie thermique du système étant limitée par la nécessité de faire varier la température en cours d'expérience.

En opposant la tension du thermocouple de régulation placé au voisinage immédiat de l'enroulement à la tension délivrée par un programmeur électronique, on peut à l'aide d'un régulateur P.I.D. (Eurotherm), obtenir une température fonction linéaire du temps, croissante ou décroissante avec une pente maximale de 300°C/heure.

I.3.3 Dispositif de mesure automatique et asservissement

A un facteur d'étalonnage près, l'énergie électrique nécessaire à maintenir constante l'amplitude des oscillations fournit la dissipation énergétique dans le matériau et le frottement intérieur Q^{-1} . Le principe du dispositif décrit par J. Perez, P. Peguin et P. Gobin consiste donc à contrôler le déplacement du faisceau lumineux réfléchi par un miroir solidaire du volant grâce à des cellules photoélectriques et de maintenir cette amplitude constante. Le schéma de la figure I.6 indique l'agencement des différents éléments du système d'automatisation. Par suite de phénomènes de restauration et de recristallisation au cours du chauffage de l'échantillon, la position d'équilibre du pendule évolue : les cellules photoélectriques sont donc montées sur un chariot mobile dont la position dite de zéro est constamment rattrapée.

L'étalonnage en frottement intérieur s'effectue par mesure de décroissement logarithmique en décroissance libre, la position du spot est enregistrée par un suiveur Sefram.

La période des oscillations est mesurée sur quelques oscillations à l'aide d'un fréquencemètre Schlumberger FM 2502 déclenché par une photodiode réglée en position de zéro.

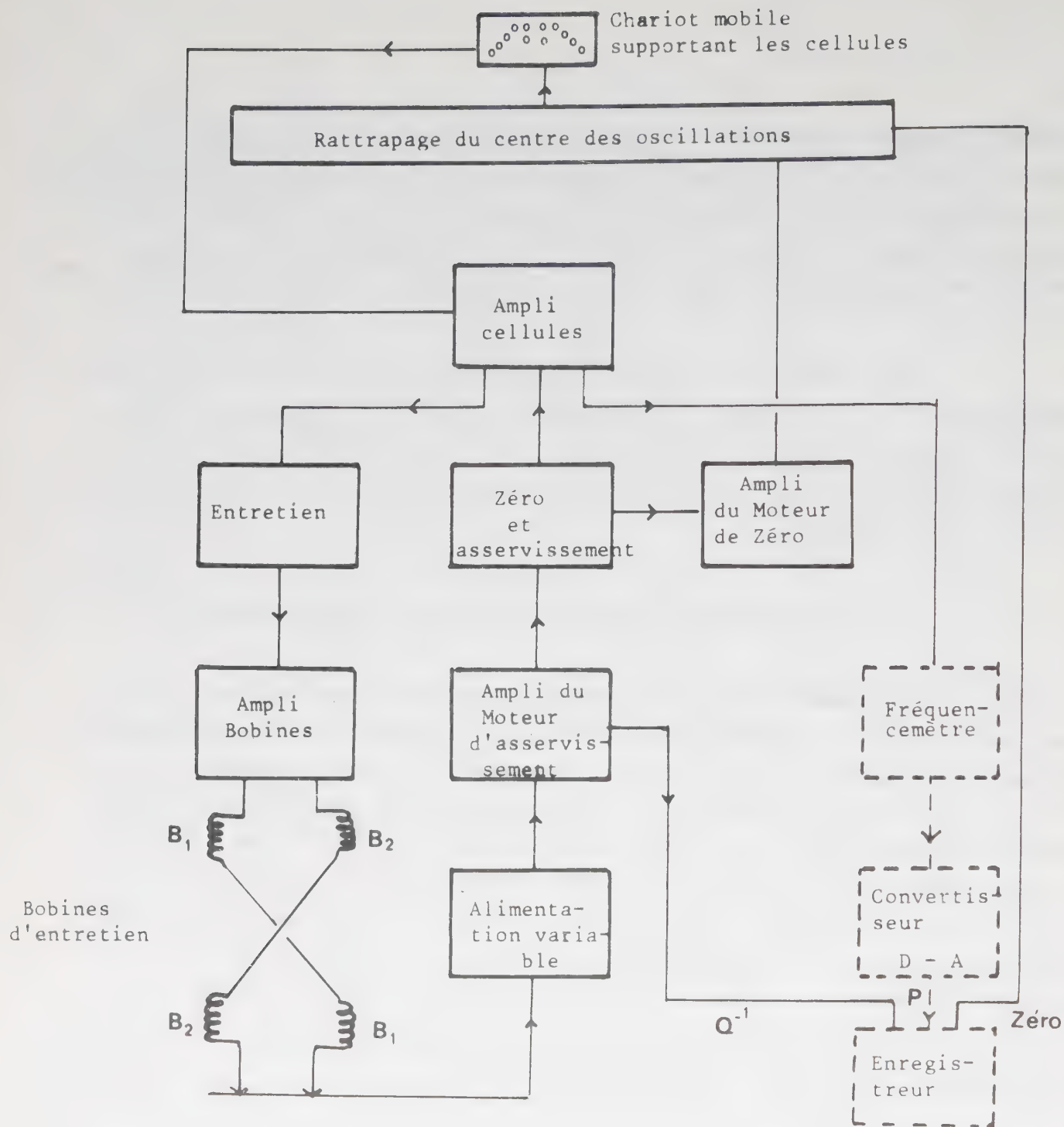


FIGURE I.6

Schéma fonctionnel du système d'asservissement de la mesure de Q^{-1}

La conversion en analogique du signal délivré par le fréquencemètre permet d'obtenir sur un même enregistrement, la période, la position de zéro, l'énergie d'entretien et la température.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- (1) V.G. PARANJPE, M. COHEN, M.B. BEVER et C.F. FLOE *Trans. AIME* (1950) 188, p. 261
- (2) D. ATKINSON, T. BELL et D. BROUGH *J.I.S.I.* (1965) p. 836
- (3) D. ATKINSON et C. BODSWORTH *J.I.S.I.* (1970) p. 587
- (4) H.J. GOLDSCHMIDT *Interstitial Alloys* édité par Butterworths (1967)
- (5) A. JOUAN, J. KIND et G. MEYNET *Communication privée* (1972)
- (6) M. JALABERT *Thèse Université Paul Sabatier* (1971) Toulouse
- (7) C. PROTOP et C. NISTOR *Rev. Roum. Phys.* (1967) 12 p. 653
- (8) G. LE CAER *Thèse Nancy* (1973)
- (9) P.A. FLINN *Communication privée* (1971)
- (10) J.L. GACUGNOLE et J. de FOUQUET *Communication privée* (1970)
- (11) D.E. BARROW et Z.C. SZKOPIAK *J. Phys. D. Great Britain* (1970) 3 p. 1140
- (12) J. PEREZ, P. PEGUIN et P. GOBIN *J. Sci. Instrum.* (1966) 42 p. 65

CHAPITRE II

CONDITIONS IMPOSEES AUX CONFIGURATIONS D'INTERSTITIELS DANS L'AUSTENITE FER-AZOTE

Bien que la spectrométrie Mössbauer ne conduise à la connaissance des différents environnements des interstitiels que par le biais de celle des atomes résonnants, cette technique permet d'examiner si la répartition des atomes d'azote sur les sites interstitiels disponibles s'écarte ou non d'une distribution au hasard. La comparaison de spectres effectués avec des échantillons d'épaisseurs différentes prouve l'existence de trois environnements distincts pour les atomes de fer. Malgré une interaction répulsive entre les atomes d'azote, ces trois environnements ne s'expliquent que par des configurations groupant deux interstitiels. La destruction et la création de ces configurations sous l'action des contraintes est à l'origine d'un comportement anélastique de l'austénite fer-azote mis en évidence par frottement intérieur.

II.1 - Contexte thermodynamique

Même à faible concentration, les austénites fer-carbone en équilibre avec des mélanges gazeux CO-CO_2 ou $\text{H}_2\text{-CH}_4$ présentent un écart très marqué à la loi de Henry (1 à 6). Ce comportement est vérifié dans les austénites fer-azote en équilibre avec un mélange $\text{H}_2\text{-NH}_3$ (7 à 12).

Apparemment, du moins, les interprétations statistiques de ce comportement sont d'autant plus nombreuses que les informations structurales complémentaires

sont plus rares (13 à 19). Si la diffraction des rayons X (20, 21) et la diffraction des neutrons (22) laissent prévoir une occupation des sites octaédriques, ces méthodes sont incapables de préciser si la distribution est au hasard ou ordonnée. Parmi les interprétations récentes des propriétés thermodynamiques de l'austénite fer-azote, celle de Atkinson et Bodsworth (12, 19) est fondée sur le "modèle d'exclusion" (14) et conduit à un paramètre " s_e " égal à 4 qui correspond à une composition limite Fe_5N voisine de celle du nitrure $\gamma' Fe_4N$. A la différence de l'interprétation précédente, Mc Lellan et Alex ont élaboré un modèle statistique fondé sur le formalisme de Guggenheim dans lequel l'énergie totale de la solution est une somme d'énergie de paires. L'excellent accord avec les résultats expérimentaux les plus récents obtenus dans Fe-C γ (6) et dans Fe-N γ (12) conduit en outre les auteurs à considérer que l'entropie de mélange est assez proche de la valeur idéale.

II.2 - Etude par spectrométrie Mössbauer

II.2.1 Conditions expérimentales imposées par l'exploitation des spectres de l'austénite

Les spectres Mössbauer d'échantillons dont la nature austénitique est préalablement établie par rayons X, présentent un doublet caractéristique d'une phase paramagnétique : l'absence de levée de dégénérescence par le champ magnétique interne confine l'absorption résonnante au voisinage de la vitesse zéro (*figure II.1*). L'absence de martensite indique une concentration en azote importante, voisine de deux pourcents (23).

La dissymétrie du doublet signale sans aucune ambiguïté la présence, dans l'austénite, d'au moins deux environnements différents pour les atomes de fer. Le fort pourcentage d'effet, supérieur à 30 % lorsqu'on néglige certaines précautions, indique une épaisseur Mössbauer effective (Annexe II) excessive et laisse présager des ajustements numériques délicats. Cette difficulté de dépouillement est à l'origine des divergences entre les auteurs qui ont entrepris l'étude de l'austénite fer-carbone par spectrométrie Mössbauer (24 à 26).

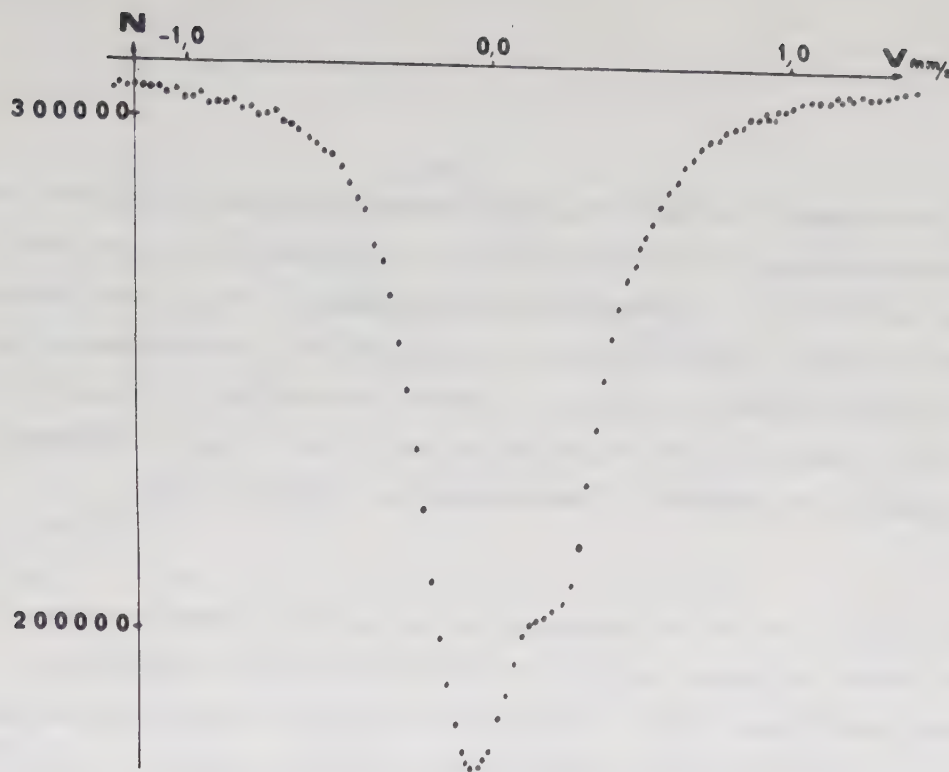


FIGURE II.1

Spectre Mössbauer d'un échantillon austénitique de 30 μm d'épaisseur

Nous ne sommes pas encore en mesure de fournir les résultats de dépouillements numériques rigoureux lorsque les épaisseurs Mössbauer effectives relatives aux différents pics sont importantes. Un programme de dépouillement tenant compte de profils corrigés entrepris avec G. Le Caer est en cours d'élaboration (27).

Dans une première étape, la difficulté est surmontée par l'utilisation d'épaisseurs très faibles et uniformes. La mise en solution de l'azote est effectuée sur des feuilles de fer de 10 μm . Après trempe à l'eau, les échantillons sont amincis par polissage électrolytique à -10°C sous 10 volts dans un bain d'éther monobutylique de l'éthylène glycol (95 %) et d'acide perchlorique (5%). L'épaisseur des échantillons obtenus est mesurée au demi-micron près au palmer, au comparateur à ruban et au comparateur pneumatique.

Bibl. p. 39

Pour un échantillon de 5 μm , l'épaisseur Mössbauer effective relative à un environnement unique est voisine de 2 ce qui permet d'utiliser des profils lorentziens et lorsqu'il y a plusieurs environnements, d'être dans une zone où la proportionnalité entre l'aire des pics et la densité d'environnement est garantie. Au-delà d'une dizaine de microns, l'examen des courbes de variation de l'aire des pics avec l'épaisseur effective montre qu'il faut être extrêmement prudent dans les analyses de densités d'environnements (Annexe II).

Des échantillons de différentes concentrations comprises entre 9 et 11,5 atomes d'azote pour 100 atomes de fer ont été étudiés. Les spectres qui retiennent plus particulièrement notre attention au cours du paragraphe suivant concernent une série d'échantillons de composition identique comprise entre 10,6 et 11,3 N pour 100 Fe déduite de la mesure du paramètre par rayons X ($a = 3,65 \pm 0,005 \text{ \AA}$) et de la variation a (c) établie par Jack (21).

II.2.2 Dépouillement des spectres Mössbauer

Immédiatement, comme cela vient d'être indiqué, l'examen des spectres de l'austénite révèle la présence de deux environnements 0 et 1 correspondant aux atomes de fer qui ont respectivement zéro et un seul interstitiel premier voisin. L'environnement 0 est caractérisé par un pic unique P_0 en raison de la symétrie du site, l'environnement 1 par deux pics P_1 et P'_1 ; la dégénérescence est partiellement levée par le gradient de champ électrique créé par l'interstitiel.

A la différence des spectres effectués sur l'austénite fer-carbone où l'on distingue très nettement et dans l'ordre $P_1 P_0 P'_1$ [(24) (25) (26)] , pour les spectres de Fe-N les pics P_0 et P_1 sont très proches [(24) (28) (29)] .

Cette proximité des pics P_0 et P_1 entraîne une ambiguïté : les séquences $P_0 P_1 P'_1$ et $P_1 P_0 P'_1$ conduisent toutes deux à des ajustements numériques corrects (figure II.2). Les résultats obtenus avec un échantillon de 5 μm d'épaisseur sont les suivants :

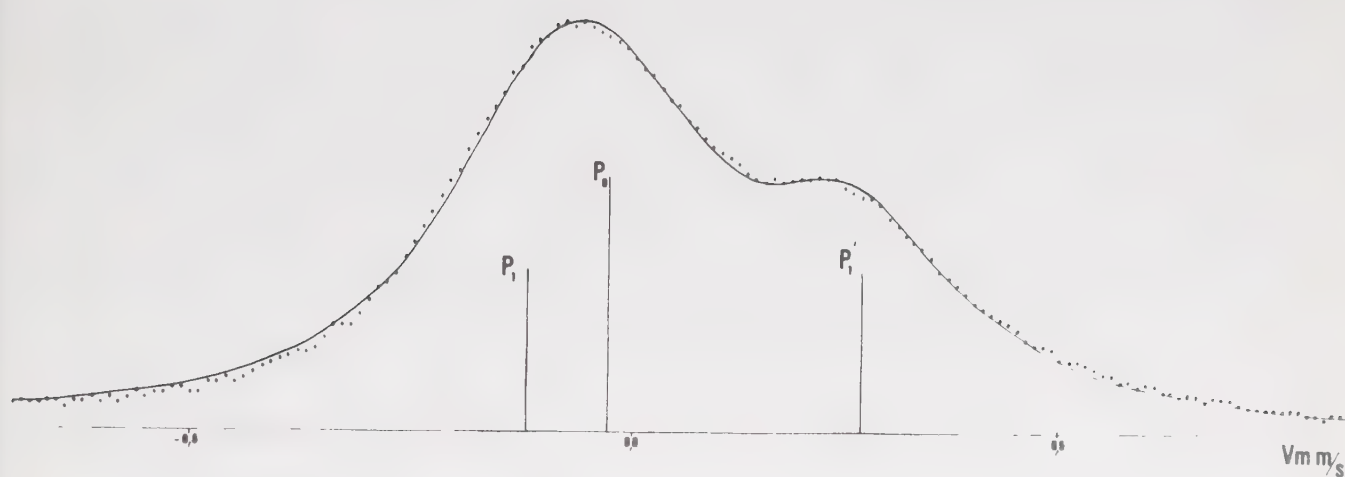
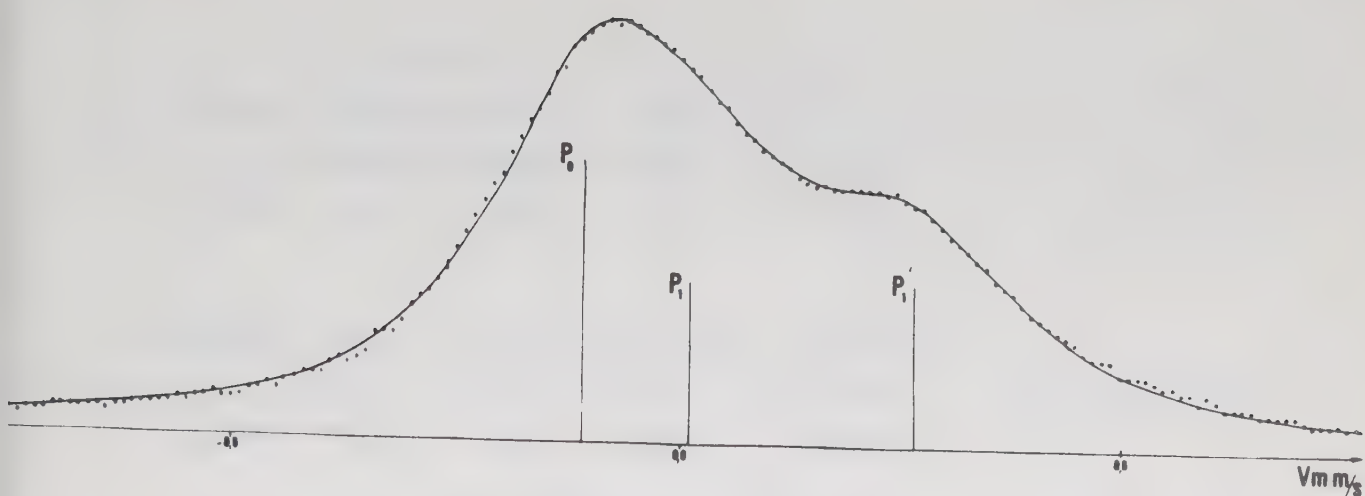


FIGURE II.2

Dépouillements effectués sur le même spectre d'un échantillon de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur avec les séquences $P_0 P_1 P_1'$ et $P_1 P_0 P_1'$.

Séquence $P_0 P_1 P'_1$	position	- 0,10	- 0,020	0,27	(mm/s)
	amplitude	0,080	0,047	0,047	
	largeur	0,27	0,32	0,32	(mm/s)

Séquence $P_1 P_0 P'_1$	position	- 0,11	- 0,02	0,27	(mm/s)
	amplitude	0,048	0,075	0,048	
	largeur	0,28	0,32	0,28	(mm/s)

En modifiant les densités relatives d'environnement 0 et 1, on pourrait espérer voir apparaître un épaulement sur le pic le plus intense du doublet que constitue le spectre. Malheureusement, même en prenant des échantillons contenant 9 atomes d'azote pour 100 atomes de fer, concentration pour laquelle la température M_S est légèrement supérieure à la température ambiante, nous ne pouvons pas lever l'ambiguïté (figure II.3).

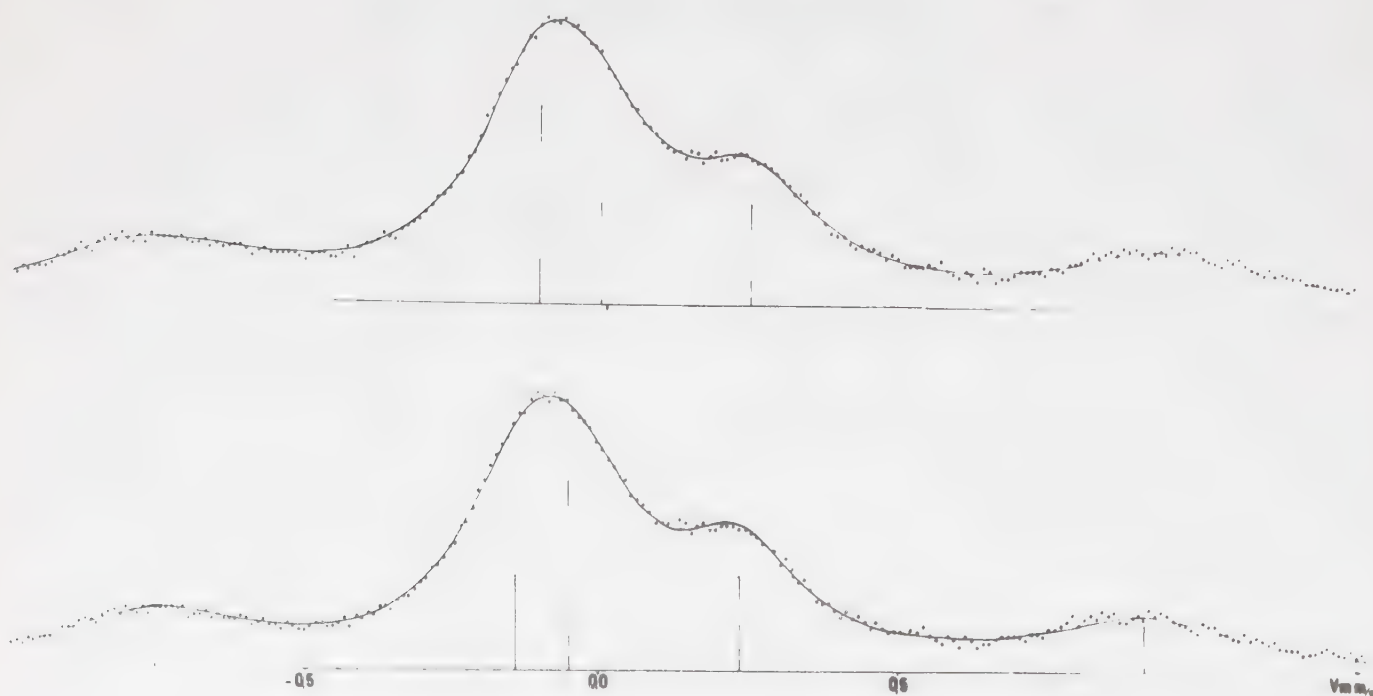


FIGURE II.3

Dépouillements effectués avec les 2 séquences $P_0 P_1 P'_1$ et $P_1 P_0 P'_1$ sur un spectre d'un échantillon à 9 N pour 100 Fe. On remarque les pics centraux de la martensite.

S'il n'existe que les environnements 0 et 1, la coordination de l'azote en site octaédrique égale à six, impose aux densités d'environnements d_0 et d_1 de suivre rigoureusement les lois suivantes :

$$d_0 = 100 - 6x \quad \text{et} \quad d_1 = 6x$$

où x désigne le nombre d'interstitiels N pour 100 Fe. Pour la concentration étudiée $d_0 = 34 \%$ et $d_1 = 66 \%$.

L'écart constaté entre les abondances observées 42 % et 58 % pour la séquence $P_0 P_1 P'_1$, 47 % et 53 % pour la séquence $P_1 P_0 P'_1$ suggère l'existence d'un autre environnement dont la présence n'a pas été décelée numériquement par suite du caractère divergent des calculs où interviennent des pics d'aires très faibles.

Expérimentalement, nous avons constaté une diminution relative de l'aire des pics les plus intenses au profit des pics les moins intenses lorsque l'épaisseur des échantillons augmente. Ceci est conforme à la variation théorique de l'aire d'un pic avec l'épaisseur effective, variation qui entraîne une "saturation". Nous avons mis à profit ce phénomène pour détecter les pics d'un troisième environnement : dès que l'épaisseur des échantillons dépasse 15 μm , on discerne, sur la partie droite du spectre, un épaulement correspondant à l'un des pics de l'environnement cherché. Les spectres obtenus sur des austénites de composition identique mais d'épaisseur 5, 10, 20 et 60 microns sont représentés sur la figure II.4.

Le nouvel environnement II est attribué aux atomes de fer qui ont deux atomes d'azote premiers voisins. Ces deux atomes d'azote peuvent être mutuellement premiers voisins, distants l'un de l'autre de $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ et constituer un doublet $NN \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, ou être mutuellement seconds voisins, situés aux extrémités d'un segment $\langle 100 \rangle$ dont le milieu est occupé par un fer de type II ; ils constituent alors une chaîne $N \text{ Fe } N \langle 100 \rangle$ (figure II.5). Parmi x atomes d'azote, si $x_{1.0}$ ont un autre

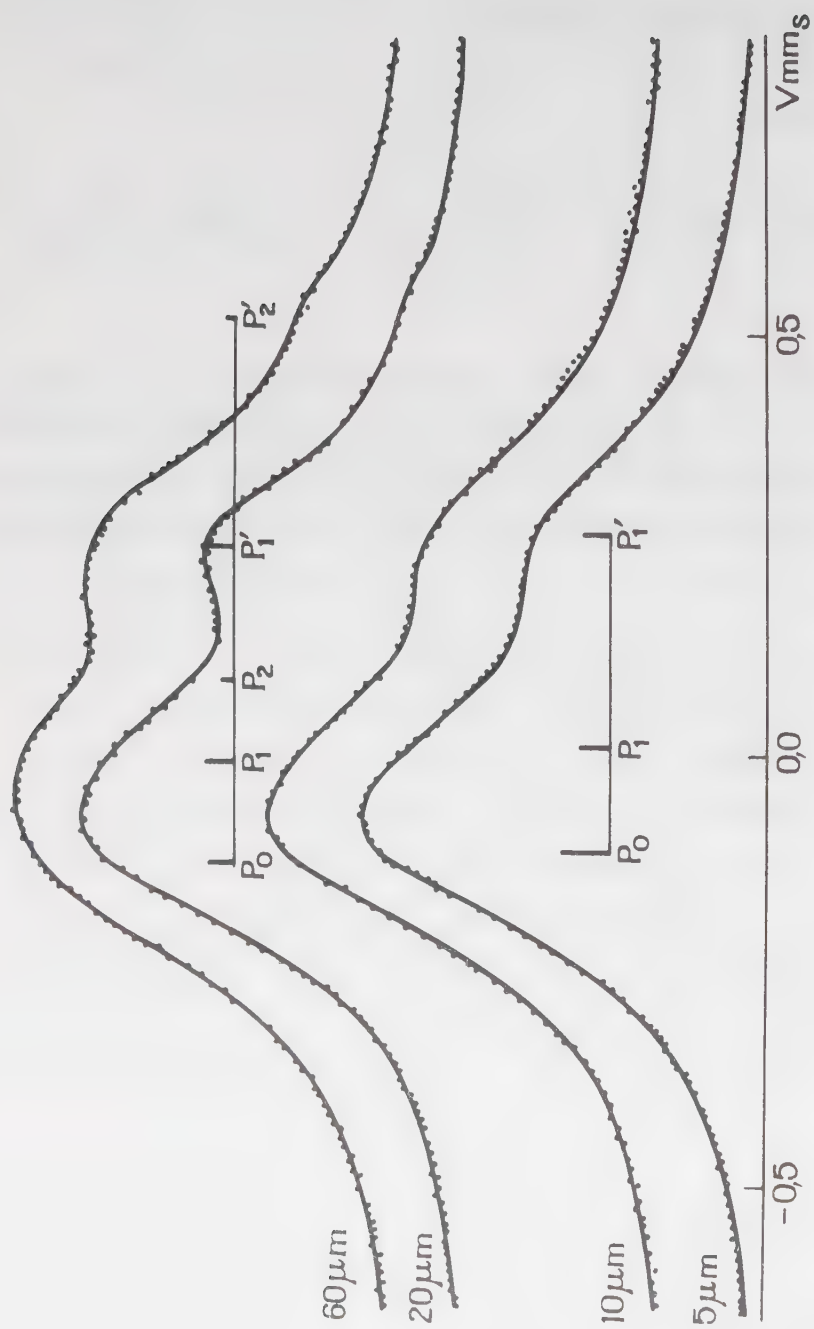


FIGURE II.4

Spectres effectués sur le même alliage avec 4 épaisseurs différentes.

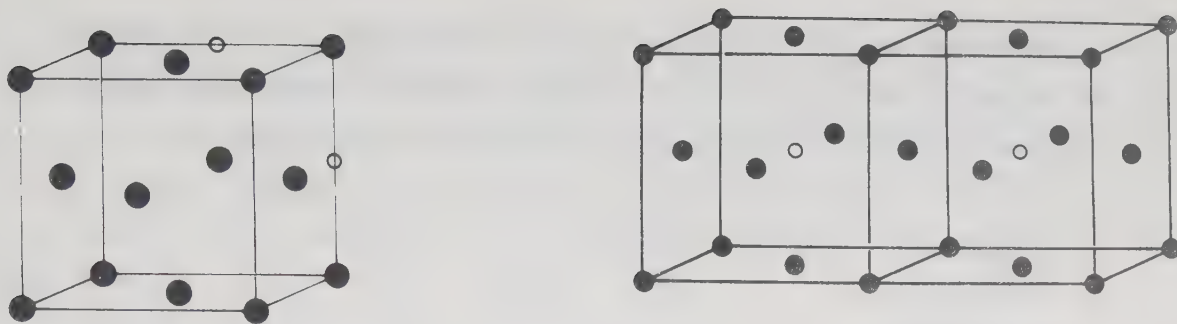


FIGURE II.5

Les deux configurations possibles pour deux atomes d'azote premiers voisins d'un même atome de fer : doublet $NN_{\frac{1}{2}} \langle 110 \rangle$ ou chaîne $N Fe N \langle 100 \rangle$

interstitiel premier voisin et $x_{0.1}$ un interstitiel second voisin, il y a $\frac{x_{1.0}}{2}$ doublets $NN_{\frac{1}{2}} \langle 110 \rangle$ et $\frac{x_{0.1}}{2}$ chaînes $N Fe N \langle 100 \rangle$, ce qui entraîne pour la densité d'environnement II :

$$d_2 = x_{1.0} + \frac{x_{0.1}}{2}$$

Si aucun arrangement plus compliqué n'intervient, il reste $x - (x_{1.0} + x_{0.1})$ atomes isolés ; les densités d_0 et d_1 sont alors :

$$d_0 = 100 - 6x + d_2 \quad \text{et} \quad d_1 = 6x - 2 d_2$$

Les relations précédentes sont nettement défavorables à la séquence $P_1 P_0 P'_1$ que, par analogie avec l'austénite fer-carbone, nous avons prise initialement en considération : le rapport $\frac{d_0}{d_1}$ mesuré entraîne une valeur de d_2 comprise entre 5 et 10 %, valeur trop importante pour que les pics P_2 et P'_2 puissent passer inaperçus même avec les échantillons les plus minces.

Les densités mesurées avec la séquence $P_0 P_1 P'_1$ au contraire permettent d'estimer d_2 à près de 2 %. Les pics P_2 et P'_2 sont passés inaperçus dans les

ajustements numériques relatifs à une épaisseur inférieure à 10 μm . Pour une épaisseur de 20 μm , P_2 et P'_2 ont une importance relative augmentée, ce qui permet un ajustement numérique conduisant aux résultats suivants :

	P_0	P_1	P_2	P'_1	P'_2	
position	- 0,12	0,00	0,10	0,27	0,55	(mm/s)
amplitude	0,170	0,147	0,015	0,147	0,015	
largeur	0,25	0,27	0,21	0,27	0,21	(mm/s)
densité relative	33,4	30,9	2,4	30,9	2,4	(%)

Le léger déplacement des pics dû à l'augmentation d'épaisseur conduit à une incertitude supplémentaire sur la détermination de leurs positions. Pour les environnements 0 et I, seuls seront pris en considération les résultats obtenus avec des échantillons de 5 μm d'épaisseur. Les paramètres hyperfins sont alors les suivants :

Environnement	0	I	II
Déplacement isomérique δ	-0.10mm/s	0,145 mm/s	0,32 mm/s
Effet quadrupolaire EQ	0 mm/s	0,25 mm/s	0,45 mm/s

II.2.3. Discussion

Le déplacement isomérique de l'environnement 0 par rapport au fer α est $\delta_0 = - 0,10 \text{ mm/s}$. Cette valeur est cohérente avec les résultats obtenus avec le fer hexagonal [(30)] qui montrent que, dans une phase compacte, le déplacement isomérique est considérablement plus faible que dans la phase cubique centrée ce qui est lié à une augmentation de la densité d'électrons s au noyau lorsque la distance fer-fer diminue. Puisque l'environnement 0 est caractérisé par l'absence de premier voisin interstitiel, δ_0 ne dépend que très peu de la nature de l'interstitiel carbone ou azote. Les valeurs obtenues dans l'austénite fer-carbone sont - 0,05 mm/s (25) et - 0,10 mm/s (26). Lorsque le nombre d'interstitiels premiers voisins augmente, (environnement I et II), le déplacement isomérique augmente

$\delta_1 = 0,145 \text{ mm/s}$ $\delta_2 = 0,32 \text{ mm/s}$. Cet effet observé dans les nitrures γ' et ϵ s'interprète par un transfert d'électrons sur la couche 3d du fer. La valeur mesurée du déplacement isomérique pour l'environnement de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$, isotype de $\text{NFeN} \langle 100 \rangle$ ($0,40 \text{ mm/s}$) est supérieure à δ_2 . Cette différence est sans doute liée au caractère périodique de la perturbation créée par l'azote dans le nitrure Fe_4N .

En comparant les paramètres δ_1 et EQ_1 relatifs au même environnement I dans les austénites au carbone (25) et à l'azote, on observe une augmentation du déplacement isomérique de $-0,006$ à $+0,145 \text{ mm/s}$ et une diminution de l'effet quadrupolaire de $0,64$ à $0,25 \text{ mm/s}$ lorsque l'on passe du carbone à l'azote. C'est cette forte diminution de l'effet quadrupolaire qui est à l'origine de la plus grande difficulté de dépouillement des spectres de l'austénite fer-azote. La différence de comportement constatée s'interprète par un remplissage plus important et plus symétrique de la couche 3d du fer en présence d'azote qu'en présence de carbone. Si le caractère donneur apparaît plus marqué pour l'azote que pour le carbone, les distorsions créées par l'azote sont, elles, plus faibles. La taille de l'atome d'azote est sans doute inférieure à celle du carbone ce qui s'accorde avec le fait que la solubilité dans l'austénite soit plus grande pour l'azote que pour le carbone.

Pour les environnements I et II, les effets quadrupolaires sont importants : $0,25$ et $0,45 \text{ mm/s}$. La sensibilité du gradient de champ électrique aux interstitiels proches voisins met en évidence l'imperfection de la description de II qui confond l'effet quadrupolaire des atomes voisins de doublet avec celui du fer appartenant à une chaîne. Bien que cette confusion, imposée par la très faible densité d'environnement II, interdise de mesurer $x_{0,1}$ et $x_{1,0}$ et par là de remonter à la distribution exacte des interstitiels, certains modèles de répartition peuvent être exclus.

L'existence d'un environnement différent de 0 et de I élimine immédiatement dans l'austénite fer-azote l'hypothèse proposée dans celui de l'austénite fer-carbone (25), selon laquelle les interstitiels seraient isolés les uns des autres d'une distance supérieure au paramètre a_γ . Dans le cas d'une distribution

27 . . .

au hasard des atomes d'azote sur les sites octaédriques disponibles, les densités d_0 , d_1 , d_2 sont fournies par des lois binomiales :

$$d_0 = (1 - x)^6, \quad d_1 = 6x (1 - x)^5, \quad d_2 = 15 x^2 (1 - x)^4.$$

Les valeurs calculées alors : 48 %, 41 % et 10 % sont tellement différentes des valeurs observées que cette répartition doit être exclue.

La similitude des environnements rencontrés dans le nitrure $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ avec $\text{N-Fe-N} \langle 100 \rangle$ pourrait conduire à considérer l'austénite comme un nitrure γ' très fortement sous-stoechiométrique, dans lequel les lacunes (56 %) et les interstitiels (44 %) seraient distribués au hasard sur les sites réservés à l'azote dans le réseau du nitrure. Cette hypothèse conduit pour d_0 , d_1 , d_2 aux relations suivantes :

$$d_0 = 25 + 75(1 - \frac{x}{25})^2, \quad d_1 = 150 (1 - \frac{x}{25}) \frac{x}{25}, \quad d_2 = 75 (\frac{x}{25})^2.$$

Pour la concentration étudiée, les valeurs tirées de ces relations (48, 38 et 14 %) sont en contradiction avec les résultats observés.

La faible densité des environnements II laisse prévoir une interaction interstitiel-interstitiel répulsive cohérente avec l'énergie de 0,95 kcal/mole déterminée par Mc Lellan et Alex (18). Ceci donne à $\text{N-Fe-N} \langle 100 \rangle$ une probabilité d'existence beaucoup plus importante qu'à $\text{N-N} (\frac{1}{2}) \langle 110 \rangle$. Si tous les environnements II correspondaient à $\text{N-Fe-N} \langle 100 \rangle$, environ 40 % des atomes d'azote auraient un second voisin azote. L'austénite fer-azote diffère bien d'une solution régulière [(12), (19)], mais la différence d'entropie avec celle d'une solution au hasard est plus faible que ne le laisse prévoir un calcul fondé sur un modèle qui élimine les configurations $\text{N-Fe-N} \langle 100 \rangle$. Ce calcul minimise donc à tort l'influence de la variation d'enthalpie qui est sans doute importante.

II.3 - Evolution des configurations d'interstitiels en-dessous de 250°C

Alors que Jack (31) considère que la formation du nitrure $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ constitue une étape de préprécipitation du nitrure $\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$ dans la martensite, Ukisov et Kachaturian (32) envisagent la formation de nitrure α'' à partir d'une mise en ordre dans l'austénite. Le modèle de Jack sera examiné au chapitre suivant mais dès maintenant nous allons discuter l'hypothèse d'une mise en ordre dans l'austénite.

D'après les auteurs russes, le passage $\gamma \rightarrow \alpha''$ impliquerait une mise en ordre préalable des interstitiels conduisant à une structure baptisée γ'' , de paramètre $a_{\gamma''} = 2 a_{\gamma}$ (figure II.6). La concentration en azote de γ'' correspond à celle de α'' , c'est-à-dire 12,5 atomes d'azote pour cent atomes de fer. On peut penser que d'importants écarts à la stoechiométrie sont autorisés, comme dans α'' d'ailleurs. Aux concentrations étudiées, le défaut de stoechiométrie est suffisamment faible pour que les rayons X et surtout les électrons permettent d'observer des raies ou des taches de surstructure si une mise en ordre à longue distance se produisait. Aucune trace de surstructure n'a été décelée après des maintiens de 24 heures et plus à 160°C et par spectrométrie Mössbauer aucune modification du spectre n'est détectée.

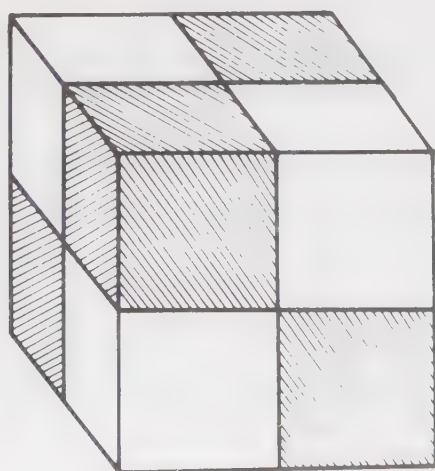


FIGURE II.6

Phase $\text{Fe}_{16}\text{N}_{\gamma''}$ proposée par UKISOV et KACHATURYAN. La maille γ' dont quatre possèdent en leur centre un atome d'azote.

A 220°C, un maintien de 24 heures d'un échantillon initialement indifférent vis-à-vis de l'aimant le rend magnétique sans que cette transformation ne soit révélée sur le spectre par les pics caractéristiques d'un composé ferromagnétique : vraisemblablement les précipités qui apparaissent alors sont assez petits pour être superparamagnétiques.

D'après Bell et Farnell (33), les pertes en azote commencent à se manifester dans l'austénite fer-azote à partir de 400°C. Cette fuite de l'azote n'est donc pas à craindre ici. Cependant, l'instabilité interdit pratiquement d'effectuer une comparaison de la fréquence de saut de l'atome d'azote avec la durée de vie de la transition Mössbauer. Lewis et Flinn (34) ont réalisé ces remarquables expériences sur l'austénite fer-carbone maintenue sous vide. Dans le cas de l'azote il serait nécessaire d'effectuer des spectres en atmosphère $\text{NH}_3\text{-H}_2$ vers 800°C.

II.4 - Comportement anélastique

Bien que les résultats obtenus par frottement intérieur soient liés aux observations tirées de l'étude des spectres Mössbauer, ces deux études sont présentées séparément afin d'éviter une interprétation "unitaire" artificielle.

II.4.1 Conditions expérimentales et résultats obtenus

Des échantillons filiformes de fer de fusion de zone sont maintenus 6 heures à 780°C dans l'atmosphère nitrurante. Après traitement, une couche superficielle d'austénite de 0,25 mm est observée par microscopie optique. La nature de ce constituant est confirmée par rayons X et sa teneur en azote est voisine de 9 atomes d'azote pour 100 atomes de fer. Plus de détails sur les échantillons cylindriques destinés au pendule sont fournis au chapitre IV lors de l'étude de la martensite par frottement intérieur.

Pour une fréquence de 1,3 Hertz, le frottement intérieur Q^{-1} passe par un maximum à 210°C (*figure II.7*). La faible stabilité des alliages étudiés ne

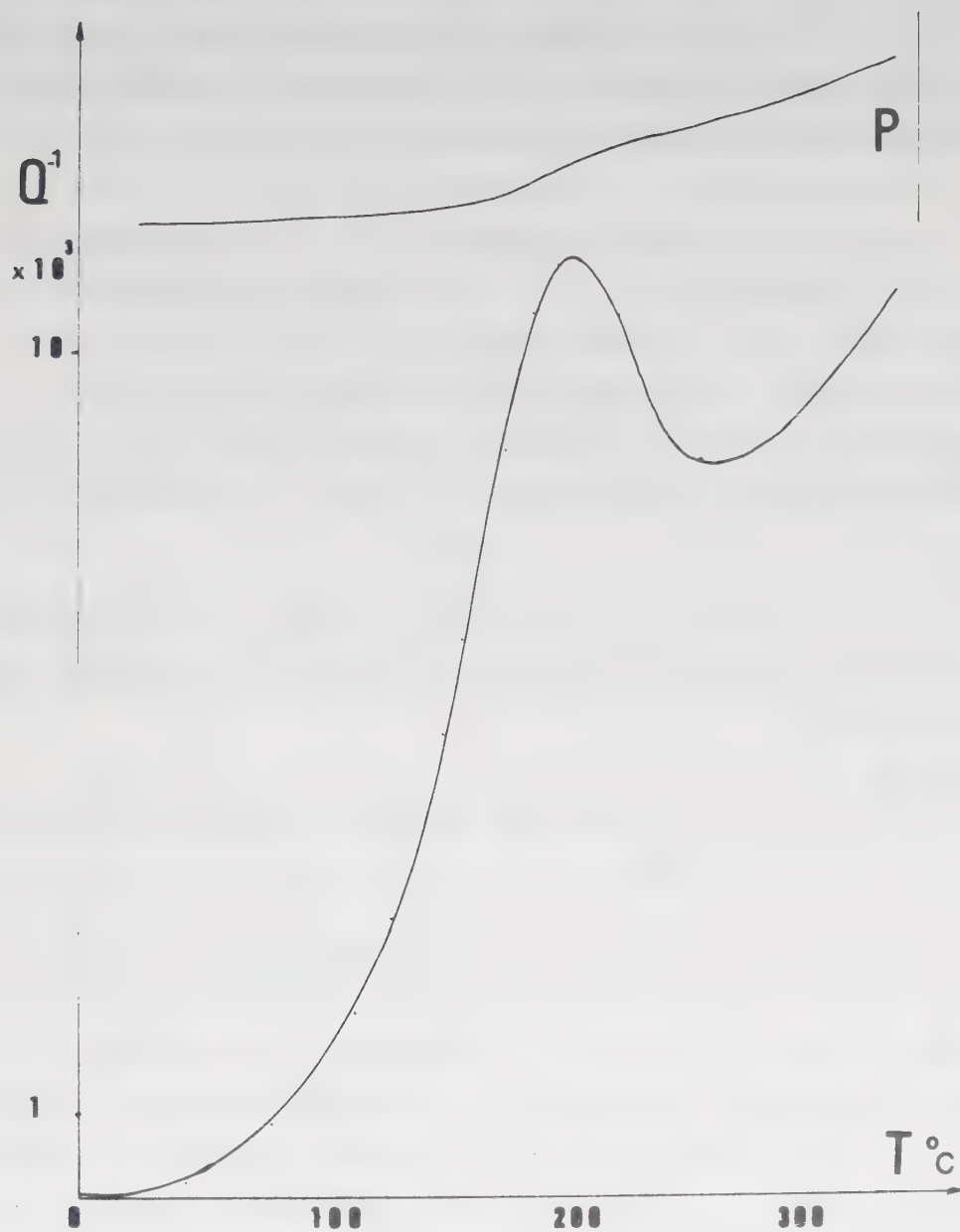


FIGURE II.7

Variation du Frottement intérieur Q^{-1} entre 20°C et 350°C dans un échantillon austénitique à 9,2 N pour 100 Fe.

nous a pas incité à pratiquer de mesures au-delà de 350°C bien que le frottement intérieur n'atteigne manifestement pas un palier à cette température. Le pic à 210°C se superpose à une montée importante de Q^{-1} baptisée fond continu. Au cours de trois montées et descentes en température successives entre 20 et 300°C, le pic de 210°C manifeste une grande stabilité alors qu'une sensible diminution du fond est enregistrée au début de l'expérience.

On observe une légère augmentation de Q^{-1} avec l'amplitude de déformation ϵ à la température de 210°C, ce qui semble constituer une différence avec le comportement du pic rencontré dans les alliages austénitiques au carbone (35, 36) pour lequel le frottement intérieur est indépendant de ϵ . En fait, la comparaison des variations de frottement aux températures de 210 et 240°C pour une même variation d' ϵ prouve que cette variation est essentiellement due au fond.

Lorsque l'inertie du volant est augmentée, la fréquence passe à 0,41 Hertz et le pic se déplace d'environ 10° vers les basses températures. A partir de la relation

$$\Delta H = \frac{R \log \frac{\omega_2}{\omega_1}}{T_1^{-1} - T_2^{-1}} \quad (T_1 \text{ et } T_2 \text{ sont les températures du maximum pour les fréquences } \omega_1 \text{ et } \omega_2)$$

qui fournit l'énergie d'activation relative à un mécanisme de relaxation

$\tau_R = \tau_0 \exp \frac{\Delta H}{RT}$, on tire une valeur de ΔH voisine de 30 kilocalories par atome/gramme. Les difficultés d'élaboration ne permettent malheureusement pas d'obtenir des échantillons destinés à des mesures de fréquences de quelques kilohertz et par là d'obtenir une valeur précise de ΔH . L'incertitude attachée à la valeur de ΔH est suffisante pour que le résultat obtenu soit comparable à la valeur de l'énergie de diffusion de l'azote dans l'austénite obtenue par d'autres méthodes : 36 kilocalories (37).

Si le phénomène observé est dû à une relaxation anélastique caractérisée par un seul temps de relaxation τ_R , le profil de Debye du pic,

$$Q^{-1} = Q_{\max}^{-1} \cdot \frac{2 \omega \tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \quad \text{montre que } \Delta H \text{ est égal à : } \frac{R}{T_{\frac{1}{2}}^{-1} - T_{\frac{1}{2}}^{-1}} \cdot \text{Log} \frac{2 + \sqrt{3}}{2 - \sqrt{3}}; T - \frac{1}{2}$$

et $T_{1/2}$ sont les températures correspondant à la largeur du pic à mi-hauteur. La valeur ΔH tirée de la relation est voisine de 20 kilocalories. La différence entre les deux valeurs de ΔH obtenues, trop importante pour être due aux seules incertitudes expérimentales, signifie que si le mécanisme est bien de type relaxation, il est gouverné par une distribution de temps de relaxation.

II.4.2 Discussion

Autant et peut-être plus que dans d'autres études, le terme "fond continu" cache une certaine ignorance des mécanismes qui en sont responsables. Sans doute le tréfilage, la mise en solution d'azote dans une couche superficielle et la trempe, constituent-ils des conditions favorables à l'apparition d'un fond continu analogue à celui qui a été étudié par Ke et Zener (38) puis par Friedel, Boulanger et Crussard (39). Mais la température est sans doute trop faible ici pour que la similitude des phénomènes soit retenue.

Bien que le maintien prolongé d'échantillons austénitiques au-dessus de 200°C ait fait apparaître une phase magnétique, il ne semble pas qu'un mécanisme de relaxation ou d'hystérésis lié à une précipitation soit le principal responsable de la montée de Q^{-1} . En effet, après une première montée suivie d'une descente en température, la variation de Q^{-1} avec T est remarquablement stable, et dans la gamme de vitesse de montée, (75 à 150°C/h) indépendante de $\frac{dT}{dt}$. De plus, un maintien d'une demie heure entre les montées et descentes suivantes, ne modifie pas la courbe $Q^{-1}(T)$. L'étude de la variation de $Q^{-1}(\epsilon)$ qui n'est qu'amorcée pour l'instant, est susceptible de fournir des éclaircissements sur ces différents mécanismes et peut-être d'autoriser une transposition du modèle d'épinglage thermiquement activé proposé par Friedel (40), analogue à celle qui est effectuée par Perez, Pegin et Gobin (41) dans l'aluminium. La très forte concentration en interstitiels et la température relativement basse ne semblent cependant pas des éléments favorables à ce modèle pour expliquer le phénomène observé. Probablement, le fond

2000. 11. 60

est dû à la compétition de plusieurs mécanismes d'importances relatives différentes : précipitation, frottement aux joints de grains, interaction, dislocations-défauts et surtout à une dissipation dans quelques aiguilles de martensite que nous n'avons pas réussi à éviter.

Les résultats exposés au paragraphe précédent militent en faveur d'une interprétation du pic à 210°C à partir de phénomènes de relaxation. La stabilité du pic, la température relativement élevée, son apparente insensibilité à l'amplitude de déformation rendent peu probable que le mécanisme impliqué soit dû aux dislocations.

Bien que le pic de joints de grains se manifeste à plus basse température, 200 à 300°C, pour les métaux de structure cubique à faces centrées (Al, Cu, Ni) que pour le fer α , il est peu probable que le pic observé ici soit de ce type. En effet, une interprétation fondée sur un mécanisme de joints de grains serait en contradiction avec ce qui est observé dans les alliages (42 et 43) et surtout avec l'effet inhibiteur des interstitiels mis en évidence par Ke dans la ferrite (44) et par Woirgard et de Fouquet (45) dans l'aluminium irradié.

Dans une matrice cubique à faces centrées, pour que la diffusion des interstitiels puisse donner lieu à un phénomène de relaxation anélastique, il faut que la symétrie cubique du site soit abaissée (46) par la présence de substitutionnels, d'autres interstitiels ou de lacunes qui forment alors des complexes ou des paires (i - s), (i-i) et (i-v).

Dans les austénites fer-nickel-carbone étudiées avec Hoang-Gia Ky (36) nous avons pu montrer que vers 240°C une partie du frottement est due aux très nombreuses paires (i-s). Pour le pic observé ici les quelques "ppm" d'impuretés de substitution que contient l'austénite ne peuvent être à l'origine que d'une relaxation négligeable.

Les conditions d'élaboration des alliages Fe-N rendent leur caractère binaire approximatif et la présence insidieuse d'hydrogène susceptible de

former des paires (H-N) doit être considérée. Une relaxation liée à la diffusion de l'hydrogène se manifesterait sans doute à beaucoup plus basse température. Peterson, Gibala et Troiano (47) ont mis en évidence, à 210°K, un pic dû à l'hydrogène dans des solutions austénitiques de substitution pour une fréquence de 80 KHz. Le fait que l'énergie d'activation est trois fois plus importante que celle de la diffusion de l'hydrogène dans l'austénite élimine l'hypothèse d'une relaxation due à l'hydrogène.

Deux mécanismes restent possibles : relaxation de complexes lacune-azote ou de complexes azote-azote. Il est tentant de conclure immédiatement d'après des résultats de spectrométrie Mössbauer à la relaxation des doublets $NN \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, mais rien ne permet d'éliminer le mécanisme (i-v). Pour mesurer l'importance des relaxations (i-v), il serait souhaitable de modifier la concentration en lacunes en changeant la température de mise en solution tout en conservant constante la concentration en interstitiel. La manipulation est praticable dans les austénites au carbone mais non réalisable ou du moins non réalisée avec l'azote. Il faut au passage souligner qu'augmenter la température de mise en solution augmente non seulement la concentration en paire (i-v) mais aussi en paire (i-i) : la répulsion entre interstitiels est en effet d'autant moins efficace que la température est plus élevée.

Les arguments qui s'appuient sur l'élasticité et les théories électroniques et qui permettent de proposer pour les complexes (i-v) dans les austénites au carbone et dans d'autres métaux de structure cubique à faces centrées l'association de deux interstitiels situés de part et d'autre d'une lacune et alignés suivant une direction $\langle 100 \rangle$ sont également fondés pour les austénites fer-azote (*figure II.8*). Compte-tenu de la méconnaissance des énergies de formation, il semble raisonnable d'estimer l'importance du mécanisme (i-v) dans l'austénite Fe-N à partir de celle qu'on lui prête dans les austénites Fe-C. La répulsion carbone-carbone étant manifestement plus forte (18 et 25) que la répulsion azote-azote, il est peu vraisemblable qu'une relaxation (i-i) soit importante dans les austénites au carbone. Pour des austénites Fe-N₁-C contenant 2 % de carbone, concentration en interstitiels comparable à celle des échantillons étudiés,

311. P. 20

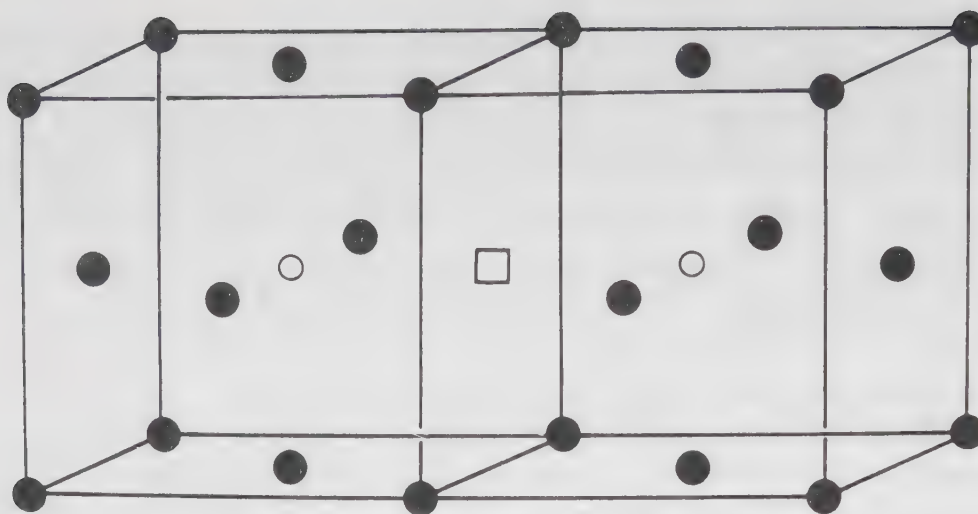


FIGURE II.8

Complexe lacune interstitiel dans Fe-N γ

Gibala et Ulitchny (35) observent un pic d'intensité 10^{-3} pour une température de mise en solution de 900°C . L'intensité nettement supérieure observée dans le cas présent alors que la température de mise en solution est inférieure d'environ 100°C indique que le mécanisme (i-v) n'est pas l'unique responsable du pic observé et que la relaxation de complexes (i-i) doit être envisagée dans l'austénite Fe-N.

Le mécanisme proposé est fondé non seulement sur l'orientation des paires (i-i) dans le champ de contrainte mais aussi sur la destruction et la formation de doublets $\text{NN } \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ et de chaînes $\text{N-Fe-N } \langle 100 \rangle$. Lorsque l'azote diffuse, dans une fraction des cas seulement, on retrouve un complexe identique à celui de départ, dans les autres cas se forment un autre complexe ou des interstitiels isolés (*figure II.9*). Le résultat est une modification de la densité et de la répartition des dipôles car la création ou la destruction sont préférentielles suivant certaines directions favorisées ou défavorisées par la contrainte.

Le niveau d'énergie d'un atome d'azote engagé dans $\text{NN } \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ est supérieur à celui d'un atome de $\text{N-Fe-N } \langle 100 \rangle$ qui est lui-même supérieur au niveau

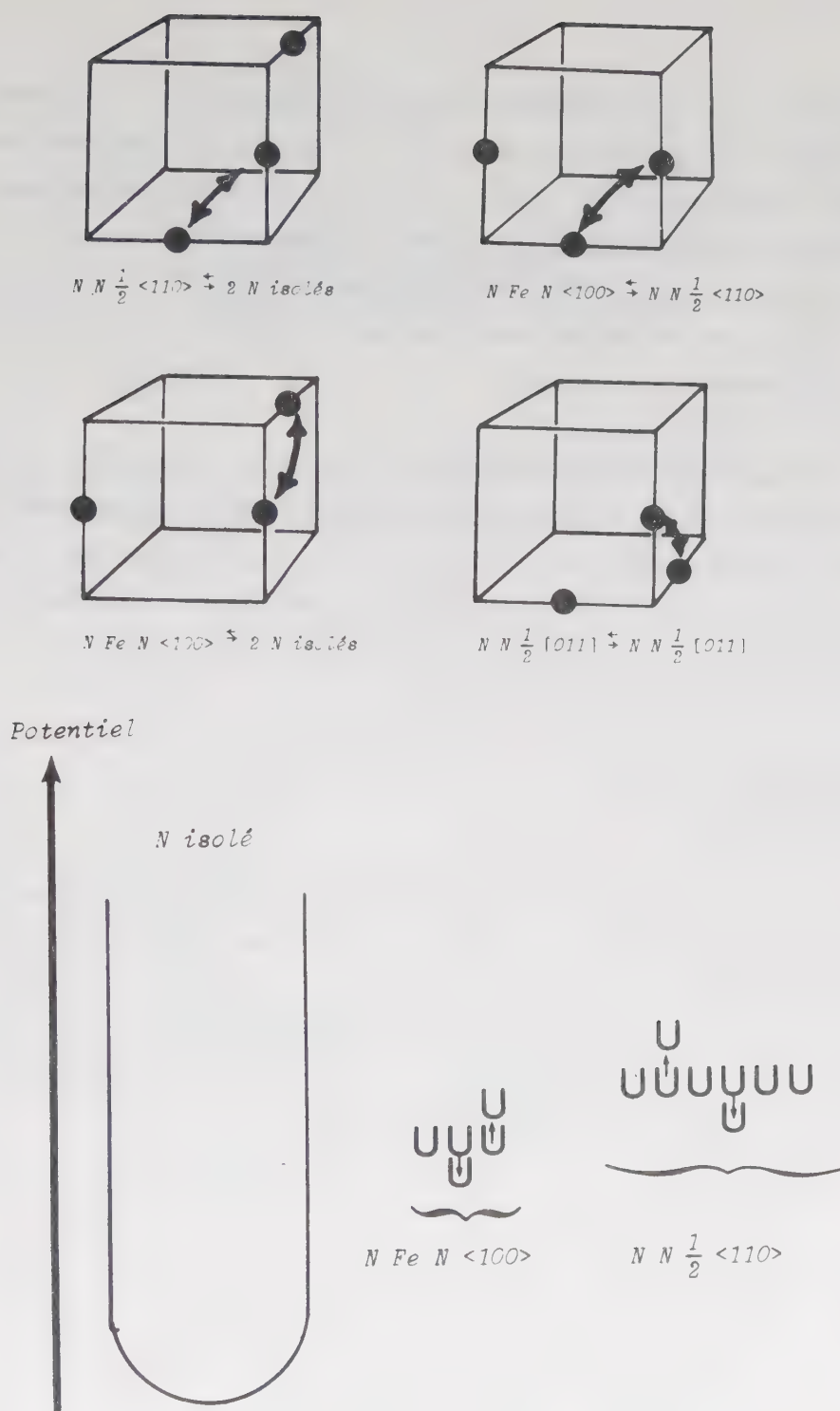


FIGURE II.9

- A - Lorsque l'azote diffuse les configurations sont généralement transformées.
- B - Le champ de contrainte modifie les niveaux de certaines configurations.

de l'atome isolé. Pour des contraintes externes nulles il y a autant de complexes NN suivant chacune des six directions $\langle 110 \rangle$ et autant de complexes de N-Fe-N suivant les trois directions $\langle 100 \rangle$. Sous l'action d'un champ de contrainte, les positions relatives des différents niveaux sont légèrement déplacées ce qui modifie les densités de complexes suivant les différentes directions et même le nombre d'interstitiels isolés. Ce mécanisme explique qualitativement le pic de relaxation et sa largeur importante.

L'ignorance des déformations principales associées à chaque type de défauts ne favorise pas un traitement quantitatif. Vraisemblablement, l'"ellipsité" des déformations associées de N-Fe-N $\langle 100 \rangle$ est faible. En ce qui concerne les paires NN $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ leur $\delta\lambda$ est sans doute comparable à la valeur de 0,025 estimée par Mah et Wert pour les paires de carbone dans le cobalt.

II.5 - Conclusions

La spectrométrie Mössbauer prouve que la distribution des atomes d'azote dans l'austénite n'est pas au hasard. L'interaction répulsive entre les atomes d'azote qui est mise en évidence ne suffit cependant pas à interdire la formation de complexes d'interstitiels. Ces complexes sont à côté de paires "lacune-interstitiels" responsables d'un pic de frottement intérieur à la température de 210°C pour une fréquence de un hertz.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- | | |
|---|--|
| (1) H. DUNWALD et C. WAGNER | Z. anorg. Allgem. Chem. (1931) 321 |
| (2) R.P. SMITH | J. Am. Chem. Soc. (1946) 68, 1163 |
| (3) H. SCHENCK et H. KAISER | Arch. Eisenh. (1960) 31, 227 |
| (4) E. SCHEIL, T. SCHMIDT et J. WUNNIG | Arch. Eisenh. (1961) 13, 251 |
| (5) T. ELLIS, I. DAVIDSON et
C. BODSWORTH | J.I.S.I. (1963) 201, 582 |
| (6) S. BAN-YA, J.F. ELLIOT et J. CHIPMAN | Trans. Met. Soc. AIME (1969) 245, 119 |
| (7) K. IWASE et H. FUKUSIMA | Sci. Rep. Tohoki. Univ. (1939) 27, 162 |
| (8) L.S. KARKEN, FILER et R.P. SMITH | Trans. AIME (1951) 191, 1174 |
| (9) N.S. CORNEY et E.T. TURKDOGAN | J.I.S.I. (1955) 180, 344 |
| (10) R.W. FOUNTAIN et J. CHIPMAN | Trans. Met. Soc. AIME (1958) 212, 737 |
| (11) H.A. WRIEDT et C.L. GONZALEZ | Trans. AIME (1961) 191, 1174 |
| (12) D. ATKINSON et C. BODSWORTH | J.I.S.I. (1970) 208, 587 |
| (13) L. DARKEN et R.P. SMITH | I. Am. Cham. Soc. (1946) 68, 1173 |
| (14) R. SPEISER et W.J. SPRETNAK | Trans. Am. Inst. Min. Engrs (1955) 47, 493 |
| (15) L.S. KAUFMAN, S.V. RADCLIFFE et
M. COHEN | Decomposition of austenite by diffusion
controlled Processes (1963) Edité par
V.F. Zackay et H.I. Aaronson (Interscien-
ce) 313 |
| (16) H.I. AARONSON, H.A. DOMIAN et
G.M. POUND | Trans. Am. Inst. Min. Engrs. (1966) 236, 753 |
| (17) R.B. Mc LELLAN et W.W. DUNN | J. Phys. Chem. Phys. (1969) 30, 2631 |
| (18) R.B. Mc LELLAN et K. ALEX | Scripta Met. (1970) 4, 967 |
| (19) C. BODSWORTH | Scripta Met. (1970) 4, 971 |
| (20) N.J. PETCH | J.I.S.I. (1942) 145, 111 |
| (21) K.H. JACK | Proc. Roy. Soc. (1951) 208, 200 |
| (22) V. KANDARPA, G.W. POWELL,
R.A. ERICKSON et J.W. SPETNAK | Trans. Met. Soc. AIME (1966) 236, 840 |
| (23) V.G. PARANJPE, M. COHEN, M.B. BEVER
et C.F. FLOE | Trans. AIME (1950) 188, 261 |

- (24) P.M. GIELEN et R. KAPLOW *Acta Met.* (1967) 15, 49
- (25) J.M. GENIN et P.A. FLINN *Trans. AIME* (1968) 242, 1419
- (26) M. LESOILLE et P.M. GIELEN *Met. Trans.* (1972) 3, 2681
- (27) G. LE CAER et J. FOCT *à paraître*
- (28) J. FOCT et J.M. GENIN *Phys. Stat. Sol.* (sous presse) (1973)
- (29) J. FOCT *C. R. Ac. Sc.* (1973) 276, 21
- (30) D.N. PIPKORN, C.K. EDGE, P. DE BRUNNER, G. DE PASQUALI, H.G. DRICKAMER et H. FRAUENFELDER *Phys. Rev.* (1964) 135, 1604
- (31) K.H. JACK *Proc. Roy. Soc.* (1951) 208, 216
- (32) M.P. UKISON et A.G. KACHATURYAN *Fiz. Metal. metalloved* (1970) 30, 614
- (33) T. BELL et T.C. FARNELL *The Mechanism of Phase transformations Inst. of Metals* (1968)
- (34) J.J. LEWIS et P.A. FLINN *Phys. Stat. Sol.* (1968) 26, 51
- (35) M.G. ULITCHNY et R. GIBALA *Met. Trans.* (1973) 4, 497
- (36) HOANG GIA KY et J. FOCT *C.R. Ac. Sc.* (à paraître)
- (37) Y. ADDA et J. PHILIBERT *La Diffusion dans les Solides* (1966)
- (38) T.S. KE et C. ZENER *Symposium on the "Plastic Deformation of Crystalline Solids"* (1950) 185
- (39) J. FRIEDEL, C. BOULANGER et C. CRUSSARD *Acta Met.* (1955) 3, 380
- (40) J. FRIEDEL *The Relation between the Structure and mechanical properties of metals Nat. Lab. Teddington* (1963) 409
- (41) J. PEREZ, P. PEGUIN et P. GOBIN *Journal de Physique - Colloque sur les "effets d'anélasticité dus aux défauts et aux transf. de phase dans les solides"* (1971) *Trans. Met. Soc. AIME* (1968) 242, 2299
- (42) J.T.A. ROBERTS et P. BARRAND *J. de Physique - colloque sur les effets d'anélasticité dus aux défauts et aux transf. de phase dans les solides* (1971) 7, 93
- (43) S.J. FRANKLIN, D. SIDDELL et Z.C. SZKOPIAK *J. Appl. Phys.* (1949) 20, 274
- (44) T.S. KE *Journal de Physique* (1971) 7, 87
- (45) J. WOIRGARD, J.L. GACOUGNOLLE, S. SARRAZIN, J.P. AMIRAULT, J. de FOUQUET et A. SILVENT *Anelastic relaxation in crystalline Solids Academic Press.* (1972)
- (46) A.S. NOWICK et B.S. BERRY *J.I.S.I.* (1969) 207, 86
- (47) J.A. PETERSON, R. GIBALA et A.R. TROIANO *Trans. AIME* (1968) 242, 1211
- (48) G. MAH et C. WERT

CHAPITRE III

LE NITRURE $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$

CARACTERISTIQUES HYPERFINES - ECART A LA STOECHIOMETRIE

A priori et malgré les écarts à la stoechiométrie, l'examen du nitrure γ' par spectrométrie Mössbauer entre plus strictement dans le cadre d'une analyse "magnétochimique" que dans celui de notre étude. Une connaissance approfondie des environnements propres à $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ et des paramètres hyperfins présente un grand intérêt, aussi bien en vue de les comparer à des environnements voisins que pour déceler les pics relatifs à γ' lors de phénomènes de précipitation.

Jack (1) a mis un point final aux controverses sur la structure de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$. Dans cette structure de type perovskite, de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (Annexe I), les atomes de fer occupent deux sous-réseaux I et II constitués respectivement par les sommets et par les centres des faces du cube, l'azote est placé au centre du cube dans un interstice octaédrique (*figure III.1*).

Du point de vue magnétique et électronique, l'accord entre les différentes interprétations ne s'est pas encore dégagé, les écarts à la stoechiométrie ne sont pas eux non plus complètement éclaircis. Nous allons tenter d'apporter des éléments à la solution de ces problèmes.

517 . 7 . 11

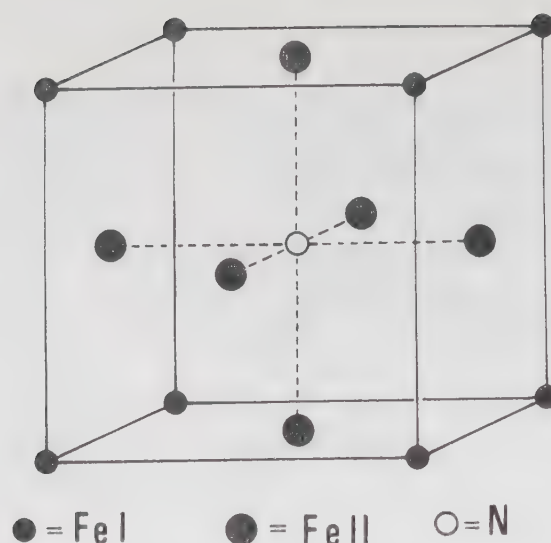


FIGURE III.1

Structure de $Fe_4N\gamma'$

III.1 - Les structures magnétiques proposées pour $Fe_4N\gamma'$

A partir de la mesure de l'aimantation à saturation voisine de $9 \mu b$ ($8,86 \mu b$ à $0^\circ K$) effectuée par Guillaud (2), Zener (3) a émis l'hypothèse d'un couplage antiparallèle entre les deux sous-réseaux I et II, ce qui l'a conduit à proposer une configuration $3d^7 4s$ pour FeI et $3d^6 4s$ pour FeII. En supposant toujours que l'azote a un caractère donneur marqué, Wiener et Berger (4) ont proposé le couplage parallèle et pour I et II des configurations $3d^7 4s$ et $3d^8 4s$, les moments étant respectivement de $3 \mu b$ et $2 \mu b$.

Par diffraction des neutrons, Frazer (5) a confirmé nettement le caractère ferromagnétique du couplage ainsi que des moments de $3 \mu b$ au sommet du cube et de $2 \mu b$ au centre des faces.

Shirane, Takei et Ruby (6) ont quelques années plus tard apporté une nouvelle preuve du couplage ferromagnétique grâce à la spectrométrie Mössbauer qui a permis d'observer, avec une bonne approximation, que les champs hyperfins sont proportionnels à 3 et à 2. Les paramètres hyperfins obtenus sont les suivants :

$$H_I = 345 \pm 10 \text{ KOe} \quad \delta_1 = 0,30 \pm 0,14 \text{ mm/s (source inox)}$$

$$H_{II} = 215 \pm 10 \text{ KOe} \quad \delta_2 = 0,45 \pm 0,006 \text{ mm/s}$$

Le caractère donneur d'électrons attribué à l'azote et les configurations électroniques proposées par Wiener et Berger sont cependant mis en question par les résultats tirés de la diffraction des rayons X et des électrons. En effet, on peut très bien imaginer que suivant la position des bandes $3d^+$ et $3d^-$ des moments $3 \mu_B$ et $2 \mu_B$ puissent être obtenus, que l'azote soit donneur ou accepteur d'électrons.

Le caractère assuré des conclusions tirées par les auteurs qui ont étudié le nitrure $Fe_4N\gamma'$ par diffraction impose un examen supplémentaire de ces études et des conclusions émises. La distribution ordonnée des atomes d'azote sur un seul sous-réseau de sites octaédriques donne aux réflexions (100) et (110) une intensité qui ne dépend que du facteur de diffusion de l'azote. Le cliché de diffraction électronique de la figure III.2 montre l'importance des taches de surstructure. En étudiant les intensités diffractées de rayons X, Elliott (7) attribue à



FIGURE III.2

Ce cliché de diffraction électronique de $Fe_4N\gamma'$ (dû à J.P. LEBRUN) montre l'importance des effets de texture. Cette coupe 111 ne présente nettement que 2 taches de surstructure 110 (4 heures et 10 heures).

l'azote une charge négative N^{-3} ; pour Nagakura (8), cette charge établie à partir des électrons est N^{-1} . Si la mesure et l'exploitation des intensités ne soulevaient pas de telles difficultés expérimentales et théoriques, le caractère accepteur s'imposerait. La question nous semble cependant rester posée ; nous tenterons d'apporter des éléments de réponse.

III.2 - Résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer sur un nitrure $Fe_4N\gamma'$ proche de la stoechiométrie

Pour obtenir un nitrure $Fe_4N\gamma'$ présentant un faible écart à la stoechiométrie, il est nécessaire d'effectuer le traitement de mise en solution en-dessous de $500^\circ C$. Le nitrure étudié ici est obtenu à $480^\circ C$ et son paramètre $a_{\gamma'} = 3,79_2 \text{ \AA}$ mesuré aux rayons X confirme sa composition très proche de 25 N pour 100 Fe (1).

À première vue, le spectre se compose bien de deux familles de six pics correspondant aux deux sites I et II ainsi que Shirane, Takei et Ruby l'ont mis en évidence (*figure III.3*). Très rapidement cependant et en raison de la meilleure définition de notre appareillage, les pics attribués au site II apparaissent dédoublés. Il faut donc considérer le spectre comme constitué de 18 pics, correspondant aux trois environnements 1, 2 et 2'. Pour améliorer encore la séparation entre les pics, nous avons effectué le spectre à la température de l'azote liquide. Malgré cette précaution, le dépouillement numérique sur ordinateur ne s'est révélé vraiment satisfaisant que lorsque sont appliquées des contraintes linéaires sur les pics moyens et externes. La *figure III.3* permet de juger du dépouillement obtenu, les vitesses correspondant aux pics des environnements 1, 2 et 2' sont consignées dans le tableau suivant :

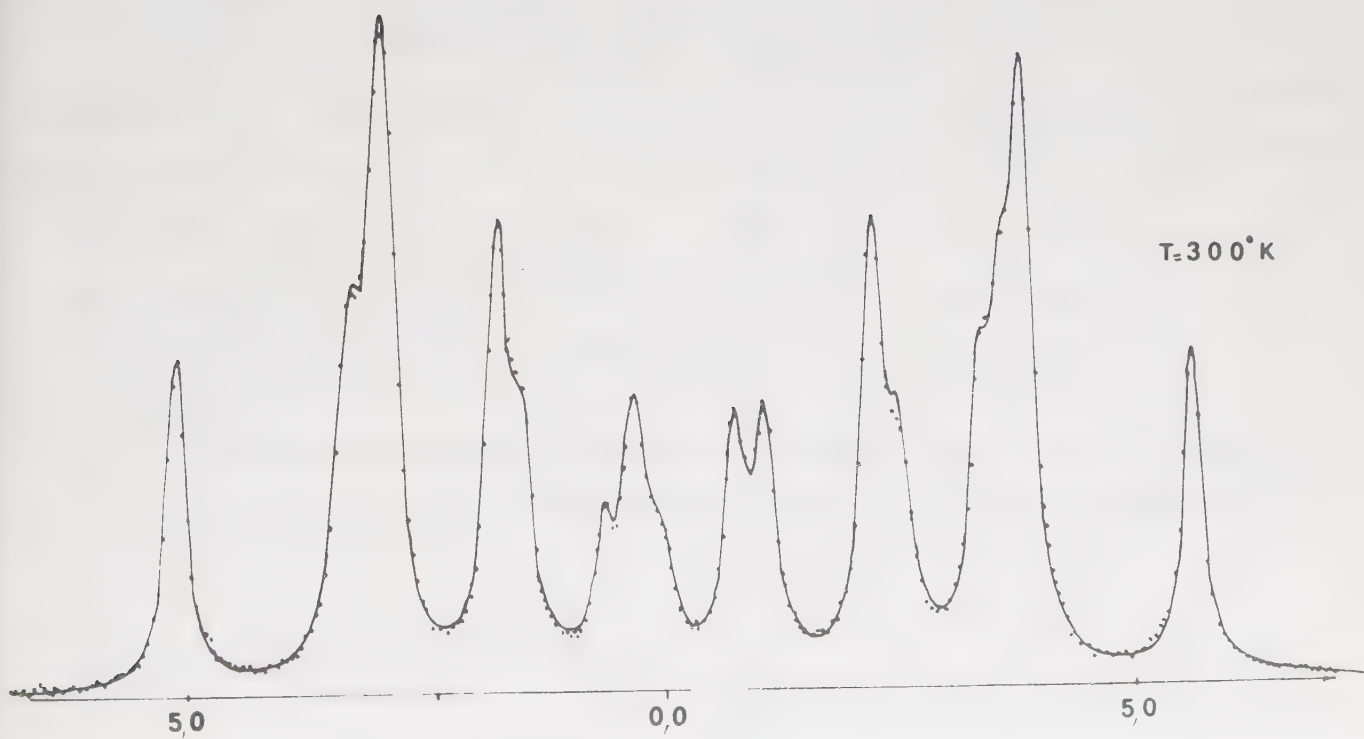
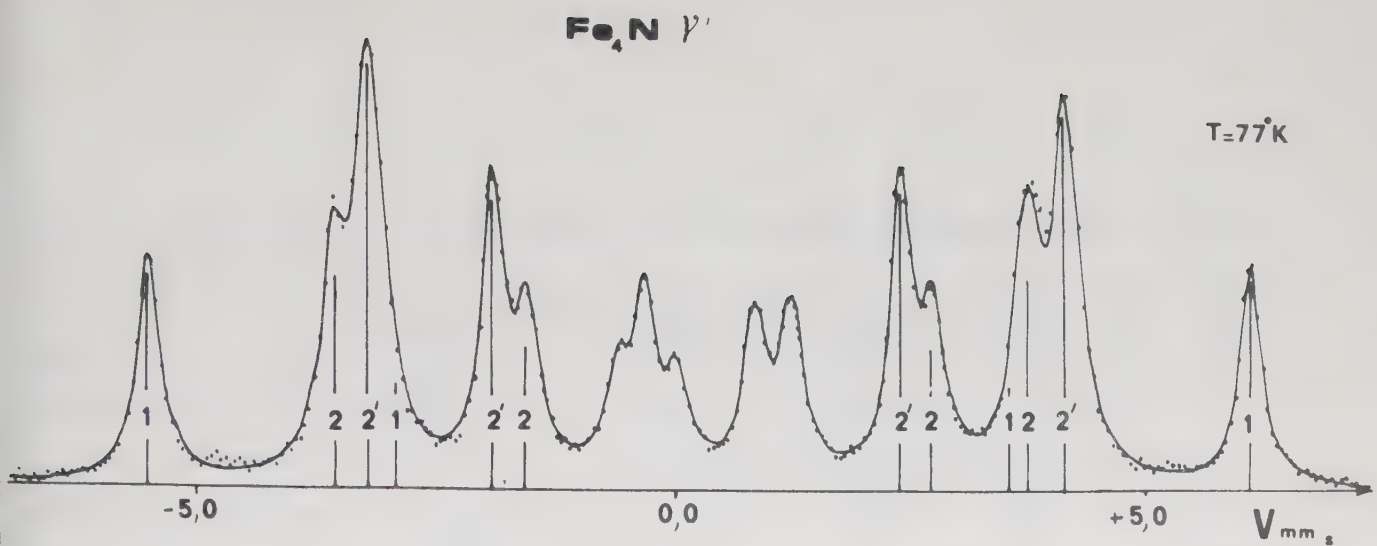


FIGURE III.3

Spectres de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ effectués à la température de l'azote liquide et à la température ambiante.

	1	2	3
v_1	- 5,562	- 3,592	- 3,232
v_2	- 3,100	- 1,530	- 1,895
v_3	- 0,56	+ 0,07	- 0,27
v_4	1,3	1,3	0,91
v_5	3,760	2,834	2,495
v_6	6,354	3,904	4,301

Signalons en outre que les largeurs des pics ne dépassent pas 0,30 mm/s et que les abondances relatives des environnements 1, 2 et 2' sont très-proches de 25, 25 et 50 %. Du tableau précédent se déduisent les paramètres hyperfins suivants :

$$\begin{array}{lll}
 H_1 = 370 \pm 2 \text{ KOe} & \delta_1 = 0,36 \pm 0,02 \text{ mm/s} & \epsilon_1 = 0,02 \pm 0,02 \text{ mm/s} \\
 H_2 = 234 \pm 2 \text{ KOe} & \delta_2 = 0,40 \pm 0,02 \text{ " } & \epsilon_2 = - 0,25 \pm 0,02 \text{ mm/s} \\
 H_{2'} = 235 \pm 2 \text{ KOe} & \delta_{2'} = 0,41 \pm 0,02 \text{ " } & \epsilon_{2'} = + 0,12 \pm 0,02 \text{ mm/s}
 \end{array}$$

les champs internes H_1 et H_2 (ou $H_{2'}$) sont pratiquement dans le rapport des moments magnétiques 3 μ_B et 2 μ_B déterminés par Frazer.

L'égalité des champs internes et déplacements isomériques se rapportant aux environnements 2 et 2' confirme le point de vue adopté selon lequel ces sites correspondent tous deux aux atomes de fer II.

Alors que conformément à la symétrie sphérique du site I l'effet quadrupolaire ϵ_1 est nul, on constate que les deux classes 2 et 2' se distinguent par des effets quadrupolaires sensibles et dans un rapport simple $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_{2'}} = - 2$.

Pour les atomes de fer de type II, la symétrie n'est plus cubique mais tétragonale d'axe parallèle à la direction qui joint le fer à ses deux voisins métalloïdes. Il y a donc en fait trois familles de sites II de symétrie [100], [010] et [001], ces axes sont aussi axes de symétrie pour les gradients de champ électrique. Si l'interaction quadrupolaire peut être considérée comme une perturbation du premier ordre de l'interaction magnétique, l'effet quadrupolaire est fourni par l'expression $\frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right)$ (Annexe II) et la distinction entre les classes 2 et 2' est due à deux angles θ et θ' différents. Supposons que la classe 2 corresponde à l'axe [001] et 2' qui est deux fois plus importante, aux axes [100] et [010]. Si la direction d'aimantation facile a pour cosinus directeurs α , β , γ , le rapport des effets quadrupolaires observés conduit, sauf si $\alpha = \beta = \gamma$, aux équations suivantes :

$$3 \gamma^2 - 1 = -2 (3 \alpha^2 - 1) = -2 (2 \beta^2 - 1)$$

satisfaites pour toutes les directions des plans {110}. Les directions <111> sont cependant exclues puisque les effets quadrupolaires ϵ_2 et ϵ_2' , seraient nuls.

Pour un cristal cubique, si l'on considère les termes de degré 6 dans l'expression de l'énergie libre en fonction de la direction d'aimantation, les directions d'aimantation faciles possibles sont <100>, <111> et <110>. Le choix entre <100> et <110> s'effectue grâce à un spectre au-dessus du point de Curie, l'écart entre les pics de la classe II fournit la quantité $\frac{e^2 q Q}{2}$. Malgré la qualité médiocre du spectre, la valeur obtenue est proche de 0,5 mm/s ce qui élimine les directions <110> comme axes d'aimantation faciles.

Le résultat précédent est confirmé par la valeur très faible des champs dipolaires sur 2 et 2'. En effet à la différence des déplacements isomériques δ_2 et δ_2' , les champs H_2 et H_2' , ne sont pas forcément égaux à cause du champ dipolaire. Le fait que l'on ne distingue pas H_2 et H_2' , montre que la contribution dipolaire due au cortège électronique du fer est faible. celle du réseau étant de l'ordre d'un kilooersted.

Alors que nous poursuivions cette étude, Nozik, Wood et Haacke (9) ont eux aussi montré l'existence de trois environnements différents dans Fe_4N , cependant l'indexation proposée conduit à trois déplacements isomériques différents. Cette petite erreur de dépouillement, relevée également par Clauser (10) les conduit à une interprétation beaucoup plus compliquée.

L'écart d'une trentaine de KOe entre les champs déterminés par Shirane et ses collaborateurs (6) et ceux que nous venons de présenter est évidemment dû à la différence entre les températures d'exécution des spectres. Bien que la température de Curie soit élevée, Bridelle et Michel (11, 12) l'estiment comprise entre 481 et 508°C, la variation relative de H à basse température est importante. Cette différence nous a conduit à effectuer des mesures de H entre la température de l'azote liquide et 180°C. Malgré l'absence de points à la température de l'hélium liquide et aux plus hautes températures qui nous interdit de tracer une courbe de Brillouin, nos mesures hyperfines laissent présager une valeur de S supérieure à 3. Elles sont donc en accord avec les résultats des mesures macroscopiques de Guillaud (13) (figure III.4).

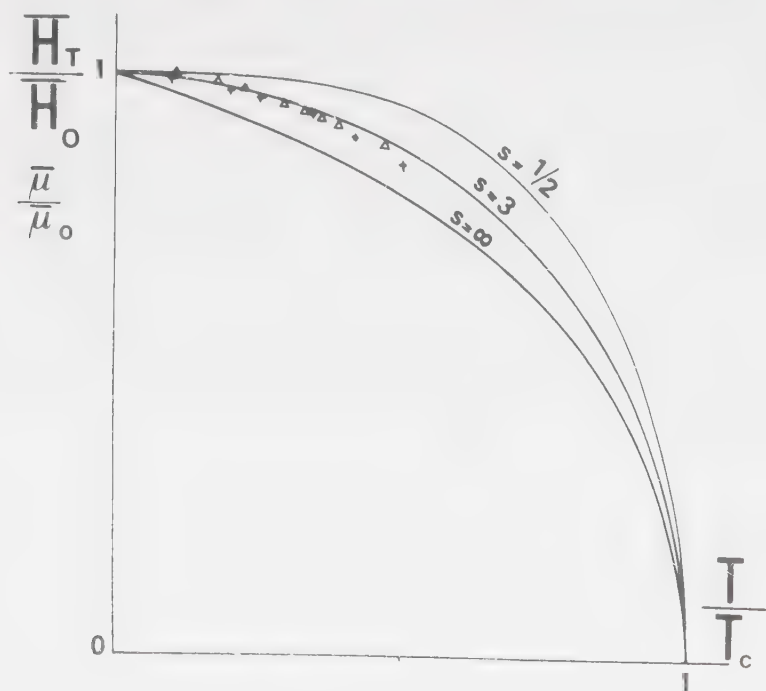


FIGURE III.4

Les variations de $\frac{H_T}{H_0}$ et de $\frac{\bar{\mu}}{\mu_0}$ avec $\frac{T}{T_c}$ se situent entre deux courbes de Brillouin $S = 3$ et $S = \infty$

+ : valeurs hyperfines

Δ : valeurs macroscopiques de Guillaud.

Avant toute discussion plus approfondie, il est indispensable d'effectuer une série de mesures de H_1 (T) et de H_2 (T) en particulier à la température de l'hélium liquide et vers les hautes températures.

Malgré le caractère redondant de ces valeurs, nous avons rassemblé dans le tableau suivant les vitesses des pics extrêmes et moyens relatifs aux environnements 1, 2 et 2' à la température de 20°C. (mm/s).

	1	2	2'
v_1	- 5,235	- 3,390	- 3,080
v_2	- 2,948	- 1,545	- 1,810
v_5	3,409	2,521	2,236
v_6	5,755	3,648	3,895

Les paramètres hyperfins à 20°C sont alors :

$$\begin{array}{llll}
 H_1 = 342 \pm 2 \text{ KOe} & \delta_1 = 0,24 \pm 0,01 \text{ mm/s} & \epsilon_1 = 0,01 \pm 0,01 \text{ mm/s} \\
 H_2 = 219 \pm 1,5 \text{ KOe} & \delta_2 = 0,31 \pm 0,01 \text{ mm/s} & \epsilon_2 = - 0,18 \pm 0,01 \text{ mm/s} \\
 H_{2'} = 217 \pm 1,5 \text{ KOe} & \delta_{2'} = 0,31 \pm 0,01 \text{ mm/s} & \epsilon_{2'} = 0,10 \pm 0,01 \text{ mm/s}
 \end{array}$$

Les incertitudes relatives aux valeurs de déplacements isomériques sont, grâce à l'ordinateur, considérablement réduites par rapport aux résultats antérieurs. L'écart entre les déplacements isomériques $IS_2 - IS_1$ est sensiblement plus faible que celui de Shirane (6).

III.3 - Mise en évidence par spectrométrie Mössbauer d'écarts à la stoechiométrie

Pour les températures de mise en solution élevées, au-dessus de 500°C, le nitrure $Fe_4N\gamma'$ présente un défaut de stoechiométrie. A 650°C, un nombre appréciable de sites réservés à l'azote est inoccupé, et la concentration en azote peut

descendre à 19,1 pour cent atomique. Le spectre Mössbauer des nitrures élaboré à 650°C présente un nouvel environnement baptisé 3 (*figure III.5*). A notre connaissance, ce nouvel environnement n'a pas encore été détecté. Nous l'attribuons au défaut de stoechiométrie. Le caractère sous-stoechiométrique du nitrure γ' sur lequel a été effectué le spectre, prévisible d'après la température de mise en solution, est cohérent avec une faible valeur du paramètre mesurée par rayons X, 3,785 Å, ainsi qu'avec la diminution des champs hyperfins H_I et H_{II} . Malgré le nombre important de pics, la possibilité d'imposer des contraintes linéaires (14) permet d'obtenir un dépouillement numérique qui conduit aux positions suivantes : (mm/s).

	Fe_1	Fe_2	$Fe_{2'}$	Fe_3
v_1	- 5,155	- 3,430	- 2,993	- 4,77
v_2	- 2,993	- 1,510	- 1,811	- 3,43
v_5	3,46	2,52	2,147	- 3,36
v_6	5,658	3,46	3,818	5,21

les paramètres hyperfins relatifs aux différents environnements sont alors :

$H_1 = 334,5 \pm 3$ K0e	$\delta_1 = 0,24 \pm 0,01$ mm/s	$\epsilon_1 = - 0,01 \pm 0,01$ mm/s
$H_2 = 212 \pm 3$ K0e	$\delta_2 = 0,26 \pm 0,02$ mm/s	$\epsilon_2 = - 0,25 \pm 0,01$ mm/s
$H_{2'} = 210 \pm 1,5$ K0e	$\delta_{2'} = 0,29 \pm 0,02$ mm/s	$\epsilon_{2'} = 0,12 \pm 0,01$ mm/s
$H_3 = 309 \pm 9$ K0e	$\delta_3 = 0,12 \pm 0,02$ mm/s	$\epsilon_3 = 0,10 \pm 0,02$ mm/s

Lorsqu'un site réservé à l'azote est inoccupé, on peut prévoir que les couches électroniques des atomes de fer premiers et seconds voisins sont perturbées. Malgré la proximité des pics relatifs aux environnements 1 et 3 et bien qu'il soit délicat de préjuger de l'évolution des paramètres hyperfins, nous pensons

que l'environnement 3 correspond au fer de type II.

Pour les atomes de type II, l'absence d'un atome d'azote se traduit au niveau des premiers voisins dont le nombre se trouve diminué de moitié alors que pour l'environnement I la perturbation s'effectue au niveau des seconds voisins dont le nombre n'est diminué que d'un huitième. Le raisonnement précédent est critiquable, en effet, les paramètres hyperfins sont liés à la périodicité du potentiel créé par les atomes d'azote régulièrement disposés dans le réseau. La destruction de cette périodicité par un écart à la stoechiométrie crée une perturbation dont on ne connaît ni le sens ni l'amplitude. Cependant, la valeur non nulle de l'effet quadrupolaire ϵ_3 est très favorable à la description que nous avons choisie. L'axe de gradient de champ orienté suivant $\langle 111 \rangle$ conduirait à un effet quadrupolaire nul si l'environnement 3 correspondait à des atomes de fer de type I.

Une lacune d'azote perturbe six atomes de fer de type II. Si le défaut de stoechiométrie est caractérisé par ϵ , défini par la concentration en azote $(25 - \epsilon)N$ pour 100 Fe, le pourcentage de sites vacants est 4. A moins que les lacunes de stoechiométrie ne soient condensées en amas, les densités d'environnement 1 ($2 + 2'$) et 3 sont :

$$25, \frac{75}{100} (100 - 6 \times 4\epsilon) \text{ et } \frac{75}{100} (6 \times 4\epsilon) \%$$

La mesure des aires des pics extrêmes et moyens montre que près de 10 % des environnements rencontrés sont de type 3 ce qui correspond à un paramètre ϵ de 0,55.

Malgré son caractère vraisemblable, l'analyse précédente laisse encore bien des points dans l'ombre. En particulier, pour obtenir un dépouillement numérique satisfaisant nous avons dû lever certaines contraintes. Ceci indique la présence d'au moins un environnement supplémentaire dont un pic apparaît à la vitesse de 1,6 mm/s. Sur la figure II.5 les pics non contraints ou isolés sont marqués d'une astérisque.

Les dépouillements numériques de spectres effectués à la température de l'azote liquide n'ont pas apporté d'éclaircissements décisifs sur ces points délicats malgré l'augmentation des champs hyperfins. Par microscopie électronique, nous avons observé l'existence de fautes d'empilement dans le nitrure γ' mais cette observation ne fournit, pour l'instant, qu'une hypothèse pour expliquer la présence d'autres environnements. Nous avons également tenté de mettre en évidence des environnements liés à un excès d'azote. Les nitrures hyperstoechiométriques doivent être obtenus en-dessous de 400°C (15) mais, à ces températures, nous n'avons aucune certitude d'avoir complètement évité la présence d'oxygène susceptible de modifier (16) profondément les propriétés des carbures et des nitrures. Signalons cependant qu'aucun environnement différent de 1, 2, 2' n'a été décelé.

III.4 - Etats électroniques de FeI et FeII.

Malgré le caractère apparemment simple de la proportionnalité entre les champs hyperfins et les moments à saturation

$$\frac{H_I}{H_{II}} = \frac{370}{235} = 1,57 \quad \text{et} \quad \frac{\mu_1}{\mu_2} (1,35 - 1,57) \quad (6)$$

les relations qui lient les champs hyperfins aux moments sont de nature assez empirique.

Signalons cependant que Bernas, Campbell et Fruchart (17) ont montré que dans les carbures, le champ moyen $\bar{H}$ et le moment moyen $\bar{\mu}$ vérifient avec une bonne approximation

$$\frac{\bar{H}}{\bar{\mu}} \sim 130 \text{ (KOe}/\mu\text{b)}$$

et que nous obtenons une valeur comparable dans $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$: $\frac{\bar{H}}{\bar{\mu}} = 120 \text{ (KOe}/\mu\text{b)}$

En fait il est très difficile d'évaluer les différentes contributions du champ interne à partir d'un état électronique. L'augmentation du déplacement isomérique lorsque l'on passe de I à II, par contre, est liée à une

diminution de la densité d'électrons s au noyau. Elle peut être aussi bien due à une diminution de la densité d'électrons $4s$ qu'à une augmentation du nombre d'électrons $3d$, ou même à la combinaison de ces deux variations. Goodenough (18) démontre, à l'aide de considérations magnétochimiques, que le nombre d'électrons $4s$ du fer dans des nitrures de type perovskite est toujours voisin de 1 et précise-t-il de 0,95. Pour interpréter les résultats de diffraction des électrons tout en conservant un remplissage compatible avec les moments magnétiques, Nagakura (18) a proposé pour le FeI l'état $3d^{\uparrow 5} 3d^{\downarrow 0,02} 4s^{0,98}$ et pour le FeII l'état $3d^{\uparrow 4,35} 3d^{\downarrow 0,34} 4s^{0,98}$.

Si l'occupation du niveau $4s$ est bien constante et voisine de 1, la densité d'électrons $3d$ est tout à fait incompatible avec les résultats de spectrométrie Mössbauer. La différence entre les interprétations tirées de la spectrométrie Mössbauer et de celles de la diffraction peuvent être dues au calcul des facteurs de diffusion de l'azote faussés par les orbitales t_{2g} pour lesquelles la densité électronique est écartée des ligandes. Un autre argument, simpliste sans doute, nous semble être en faveur du caractère donneur d'électrons attribué à l'azote : lorsqu'on substitue dans le nitrure $Fe_4N\gamma'$ le nickel au fer, les atomes de nickel dont la couche $3d$ est peuplée de 8 électrons, occupent les positions réservées à FeI éloignées de l'azote (19).

En conclusion, la spectrométrie Mössbauer montre que l'axe d'aimantation facile du nitrure $Fe_4N\gamma'$ est parallèle à $\langle 100 \rangle$. Les configurations électroniques auxquelles semblent conduire les expériences de diffraction qui considèrent l'azote ionisé négativement sont incompatibles avec les valeurs des paramètres hyperfins obtenues. Un écart à la stoechiométrie se traduit par un nouvel environnement dont la densité permet d'évaluer la concentration en lacunes.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- (1) K.H. JACK *Proc. R. Soc. Lond.* (1948) A 195, 34
- (2) C. GUILLAUD et H. CREVEAUX *C.R. Ac. Sc.* (1946) 222, 1170
- (3) C. ZENER *Phys. Rev.* (1952) 85, 324
- (4) G.W. WIENER et A. BERGER *J. Metals* (1955) 7, 360
- (5) B.C. FRAZER *Phys. Rev.* (1958) 112, 751
- (6) G. SHIRANE, W.J. TAKEI et S.L. RUBY *Phys. Rev.* (1962) 126, 49
- (7) N. ELLIOTT *Phys. Rev.* (1963) 129, 1120
- (8) S. NAGAKURA *J. Phys. Soc. Japan* (1968) 25, 488
- (9) A.J. NOZIK, J.C. WOOD, J. et G. HAACKE *Solid State Commun.* (1969) 7, 1677
- (10) M.J. CLAUSER *Solid State Commun* (1970) 8, 781
- (11) R. BRIDELLE et A. MICHEL *Rev. Métal.* (1953) 50, 410
- (12) (R. BRIDELLE *Thèse, Lille* (1955)
- (13) C. GUILLAUD *C.R. Ac. Sc.* (1946) 222, 1110
- (14) G. LE CAER *Thèse, Nancy* (1973)
- (15) H.J. GRABKE *Ber. Bunsenges* (1969) 74, 596
- (16) D.H. JACK et K.H. JACK *Materials Science and Eng.* (1973) 11, 1
- (17) H. BERNAS, I.A. CAMPBELL et R. FRUCHART *J. Phys. and Chem. Solids* (1967) 28, 17
- (18) J.B. GOODENOUGH *Magnetism and the Chemical Bond* (1966) Wiley
- (19) J.B. GOODENOUGH, A. WOLD et J. ARNOTT *J. Appl. Physics* (1960) 31, 3425

CHAPITRE IV

MISE EN ORDRE DES ATOMES D'AZOTE DANS LA MARTENSITE Fe-N ET PHENOMENES DE PRECIPITATION

Lors de la trempe, l'énergie libre de solution solide austénitique est brutalement diminuée par formation de martensite. La solution solide martensitique obtenue est encore une solution métastable susceptible d'évoluer si des réarrangements atomiques peuvent s'effectuer par diffusion. La diffusion des interstitiels s'opère même au voisinage de la température ambiante et les réarrangements qui interviennent se traduisent, à l'échelle macroscopique, par une modification des propriétés mécaniques, magnétiques, électriques ou par la stabilisation de l'austénite. Le succès des interprétations fondées sur la diffusion à longue distance vers les dislocations a sans doute masqué l'importance des mécanismes de mise en ordre qui peuvent parfois être les responsables principaux des phénomènes macroscopiques évoqués.

Après avoir rappelé quelques résultats obtenus dans la martensite fer-carbone, nous montrerons comment la spectrométrie Mössbauer peut rendre compte de mises en ordre à basse température dans la martensite fer-azote. Ces phénomènes sont également détectés par microscopie électronique.

Nous présenterons ensuite les résultats des mesures de frottement intérieur effectuées dans la martensite fer-azote, que nous tenterons d'interpréter.

IV.1 - Evolution à basse température des martensites fer-carbone

IV.1.1 Contexte métallurgique

Les ouvrages consacrés aux traitements thermiques évoquent parfois la possibilité de modification des propriétés de la martensite pour des maintiens effectués à des températures nettement inférieures à celles des premiers stades de revenu. Depuis longtemps, d'habiles forgerons ont remarqué qu'une pièce trempée qui présente un voile, peut être redressée au sortir du bain, mais que cette opération conduit à une rupture lorsqu'on tarde à la pratiquer. Très certainement, les propriétés mécaniques sont parmi les plus sensibles à l'évolution de la martensite fraîchement trempée dès la température ambiante.

Pour expliquer ces modifications de durcissement, Hornbogen (1) a émis l'hypothèse d'une mise en ordre des atomes de carbone dans la martensite. D'autres propriétés reflètent elles aussi des redistributions d'interstitiels : citons sans nous attarder la résistivité (2), les propriétés d'inversion de teinte constatées au microscope optique, la stabilité de l'austénite (3 à 5). L'interprétation de ces phénomènes semblerait sans intérêt pratique si les mécanismes mis en jeu à basse température n'influaient pas sur les modifications qui apparaissent au cours des revenus à plus haute température, par l'intermédiaire des phénomènes de nucléation (6). Trois méthodes nous semblent bien adaptées à l'étude structurale des phénomènes évoqués : la spectrométrie Mössbauer, la microdiffraction électronique et le frottement intérieur. Avant d'examiner les résultats obtenus par ces méthodes, nous devons montrer en quoi la réponse des rayons X à ces problèmes est insuffisante.

Bien des expérimentateurs ont vainement tenté d'observer par rayons X une évolution de la distribution des atomes de carbone à température ambiante dans la martensite. L'échec a été partiellement levé dans un cas très particulier par Lysak et ses collaborateurs (7 à 9). En utilisant des monocristaux alliés au manganèse et contenant 1,8 % C, ces auteurs montrent que la martensite α' apparaît

au cours du vieillissement d'une martensite K'. La martensite orthorhombique K' est caractérisée par le peuplement simultané par les atomes de carbone de deux sous-réseaux, l'un de sites octaédriques, l'autre de sites tétraédriques. De semblables résultats n'ont jamais, à notre connaissance, été établis dans des alliages binaires.

IV.1.2. Etude par spectrométrie Mössbauer du vieillissement des martensites fer-carbone

Flinn (10) a montré que les spectres Mössbauer d'une martensite à 1,3 % carbone avant et après un maintien à la température ambiante sont significativement différents, bien qu'aucun signe de vieillissement ne soit décelé par rayons X. Cette modification des spectres causée par une redistribution des atomes de carbone fut confirmée plus tard par Génin et Flinn (11 et 12). Voici l'essentiel des résultats que ces auteurs ont établis :

Sur la figure IV.1 sont représentés les spectres effectués à 77°K sur le même échantillon immédiatement après la trempe et après un maintien de 12 jours à 20°C. Les groupes de pics situés au voisinage de - 5, - 3, + 3,5 et + 6 mm/s, sont dus uniquement à la martensite. Chaque groupe est constitué par trois pics élémentaires ce qui indique l'existence, dans la martensite, de trois environnements pour les atomes de fer. Ces environnements sont baptisés "zéro", "un" et "deux".

"Zéro" correspond aux atomes de fer qui n'ont aucun interstitiel comme premier voisin, "un" à ceux qui ont un atome de carbone isolé en premier voisin et "deux" caractérise les atomes de fer voisins d'un atome de carbone engagé dans un amas. Les paramètres hyperfins de ces environnements sont les suivants (12) :

	Champ hyperfin Koe	Effet quadrupolaire mm/s	Déplacement isomérique mm/s (source ^{57}Co dans Cr).
Zéro	350	- 0,06	+ 0,188
Un	340,7	+ 0,063	+ 0,544
Deux	277	+ 0,159	+ 0,210

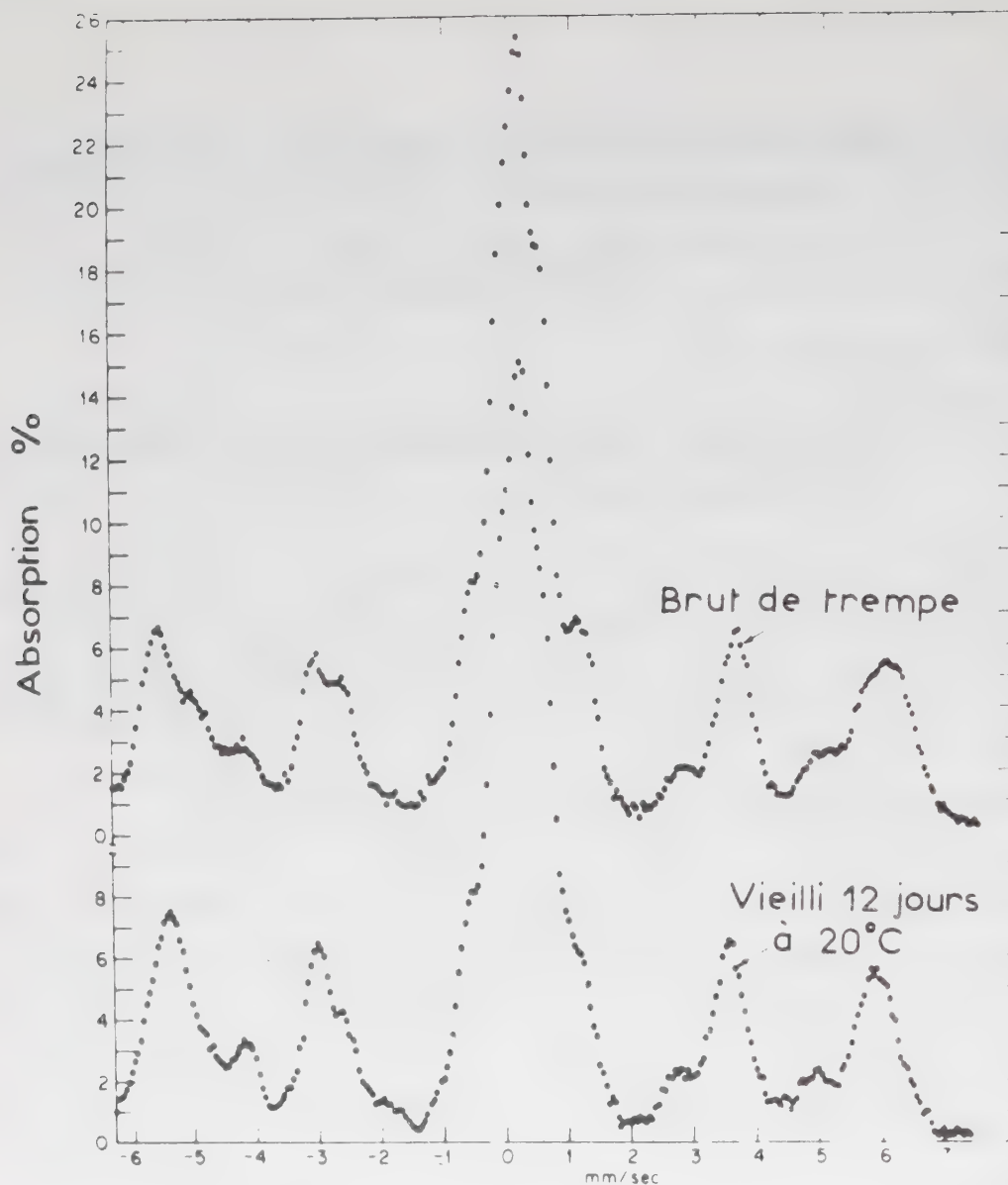


FIGURE IV-1

Le vieillissement de la martensite fer-carbone se traduit par une modification du spectre Mössbauer (12)

Alors qu'aucune modification n'apparaît après vieillissement dans la partie du spectre qui correspond à l'austénite retenue, celle qui est due à la martensite est considérablement modifiée. Les densités relatives des différents environnements ont changé. Cet effet est particulièrement sensible vers - 4,2 mm/s, vitesse à

laquelle on voit croître un pic de la classe II aux dépens d'un pic de la classe I. Le phénomène observé peut être détecté après seulement quelques minutes de maintien à 20°C, et s'interprète par une mise en amas des atomes de carbone.

Bien d'autres études intéressantes de spectrométrie Mössbauer ont été consacrées aux martensites fer-carbone (13 à 16), mais la plupart des interprétations fournies souffrent, à nos yeux, d'un certain handicap dû au fait que l'évolution de la distribution des interstitiels n'a pas été prise en considération. Elle a même souvent été niée.

Récemment, Lesoille et Gielen (17) ont proposé, pour la martensite brute de trempe, une interprétation très différente. Fondée sur l'occupation simultanée des sites octaédriques et tétraédriques, cette interprétation suppose la martensite orthorhombique. Le nombre important de sites, égal à 5, nous semble être la source d'une imprécision qui peut justifier le réexamen de certaines conclusions. Récemment, le vieillissement de la martensite fer-carbone a été confirmé par Choo et Kaplow (17) mais le modèle que proposent ces auteurs diffère de celui de Génin (18). Parmi les deux configurations stables que Johnson (19) propose pour deux atomes de carbone voisins (*figure IV.2*), Génin (20) choisit la configuration $CC \frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ qui lui permet d'imaginer un modèle d'embryon du carbure ϵ .

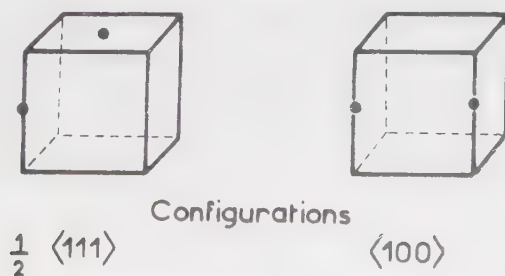


FIGURE IV-2

Les deux configurations stables proposées par JOHNSON pour deux atomes de carbone.

IV.2 - Etude par spectrométrie Mössbauer de la mise en ordre des atomes d'azote dans la martensite fer-azote

IV.2.1 Revenu de la martensite fer-azote

La martensite à l'azote, comme la martensite au carbone, est tétragonale centrée. La tétragonalité est une fonction croissante de la teneur en azote. Après maintien de la martensite à 100°C, cette tétragonalité ne change pas ce qui conduit à la conclusion erronée que la martensite n'a pas évolué. Au-dessus de 120°C et pour des durées supérieures à 7 jours, Jack (21) a décelé des modifications des clichés de diffraction de rayons X qu'il a attribuées à la formation d'un nouveau nitrure α'' dont il a pu préciser la structure (Annexe I).

La précipitation du nitrure α'' dans la ferrite est confirmée par microscopie électronique (22 à 26). L'étude par résistivité du vieillissement de la martensite massive fer-azote entre 40 et 250°C conduit Bell et Brough (27) à la conclusion que le mécanisme de formation des nitrures obéit au modèle d'attraction par les dislocations proposé par Lement et Cohen (28). Grâce à l'élaboration d'alliages Fe-N frittés, Belous et ses collaborateurs (29) ont montré, par une étude thermomagnétique et dilatométrique, que la formation de nitrure Fe_{16}N_2 apparaît à beaucoup plus basse température que ne le laissent prévoir les rayons X. Par spectrométrie Mössbauer (30), nous avons montré que la formation de Fe_{16}N_2 résulte d'une mise en ordre des atomes d'azote dès la température ambiante.

IV.2.2 Résultats préliminaires

Les échantillons, initialement austénitiques, sont trempés dans le cryostat de spectrométrie Mössbauer ce qui évite tout vieillissement incontrôlé. Les spectres obtenus correspondent aux états bruts de trempe. Après des

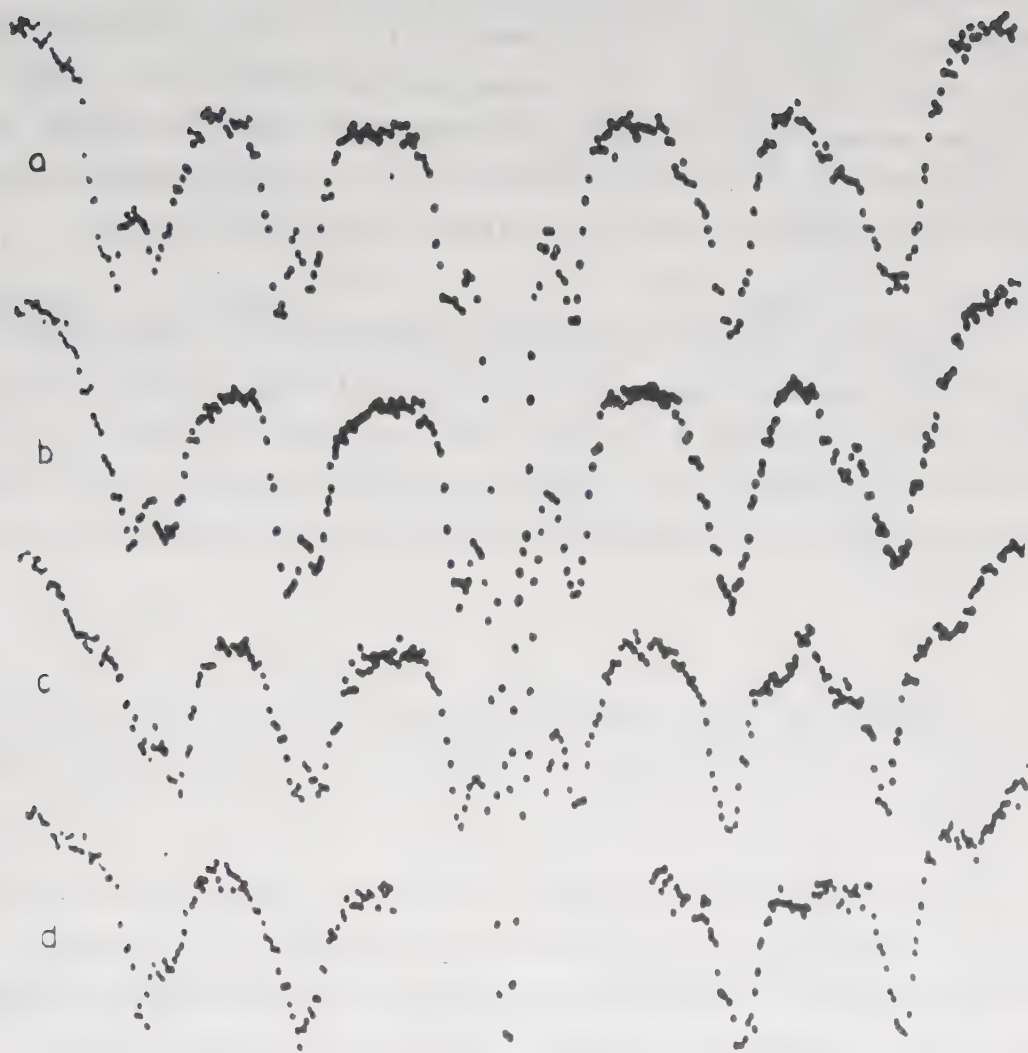


FIGURE IV-3

Spectres à 77°K d'un échantillon martensique fer-azote

- a) martensite brute de trempe*
- b) vieillie 5 heures à 40°C*
- c) vieillie 15 heures à 40°C*
- d) vieillie 7 jours à 100°C*

maintiens de différentes durées à des températures choisies, de nouveaux spectres sont effectués (*figure IV.3*). Pour la martensite, la levée de dégénérescence par le champ magnétique conduit, pour chaque environnement du fer, à une famille de 6 pics. La multiplicité des environnements introduit 6 groupes de pics notés I, II, III, IV, V et VI. Les groupes III et IV sont légèrement masqués par l'absorption résonnante due à la présence d'austénite retenue.

La détermination des paramètres hyperfins peut, lorsque les interactions magnétique et électrique sont simples, s'effectuer à partir des vitesses dans les groupes extrêmes I et VI et dans les groupes moyens II et V (Annexe II). La remarque précédente et l'absence de modifications du spectre de l'austénite en-dessous de 160°C nous conduisent à étudier spécialement les pics des groupes I, II, V et VI.

L'examen des pics extrêmes et moyens de la martensite brute de trempe montre qu'il y a au moins trois environnements. Le dépouillement numérique en indiquera quatre.

Après un maintien de quelques heures à des températures aussi basses que 40°C , on observe des modifications très sensibles des groupes de pics de la martensite. A l'intérieur de ces groupes, les proportions relatives des différents sites ont changé et surtout un nouvel environnement apparaît dont les pics extrêmes sont situés vers l'extérieur des groupes I et VI, ce qui caractérise un champ interne supérieur à tous les autres. L'apparition de ce nouvel environnement correspond à une redistribution des atomes d'azote et non à une phase nouvelle, car les diffractogrammes de rayons X ne présentent avant et après vieillissement aucune modification. Cette étude vise à fournir une description des différents environnements, à déterminer les paramètres hyperfins correspondants et à préciser comment s'opère la redistribution que nous avons mise en évidence.

IV.2.3 Dépouillement numérique des spectres

Deux spectres à 77°K d'un même échantillon contenant 9,5 et 10 N pour 100 Fe, retiennent plus particulièrement notre attention dans ce paragraphe.

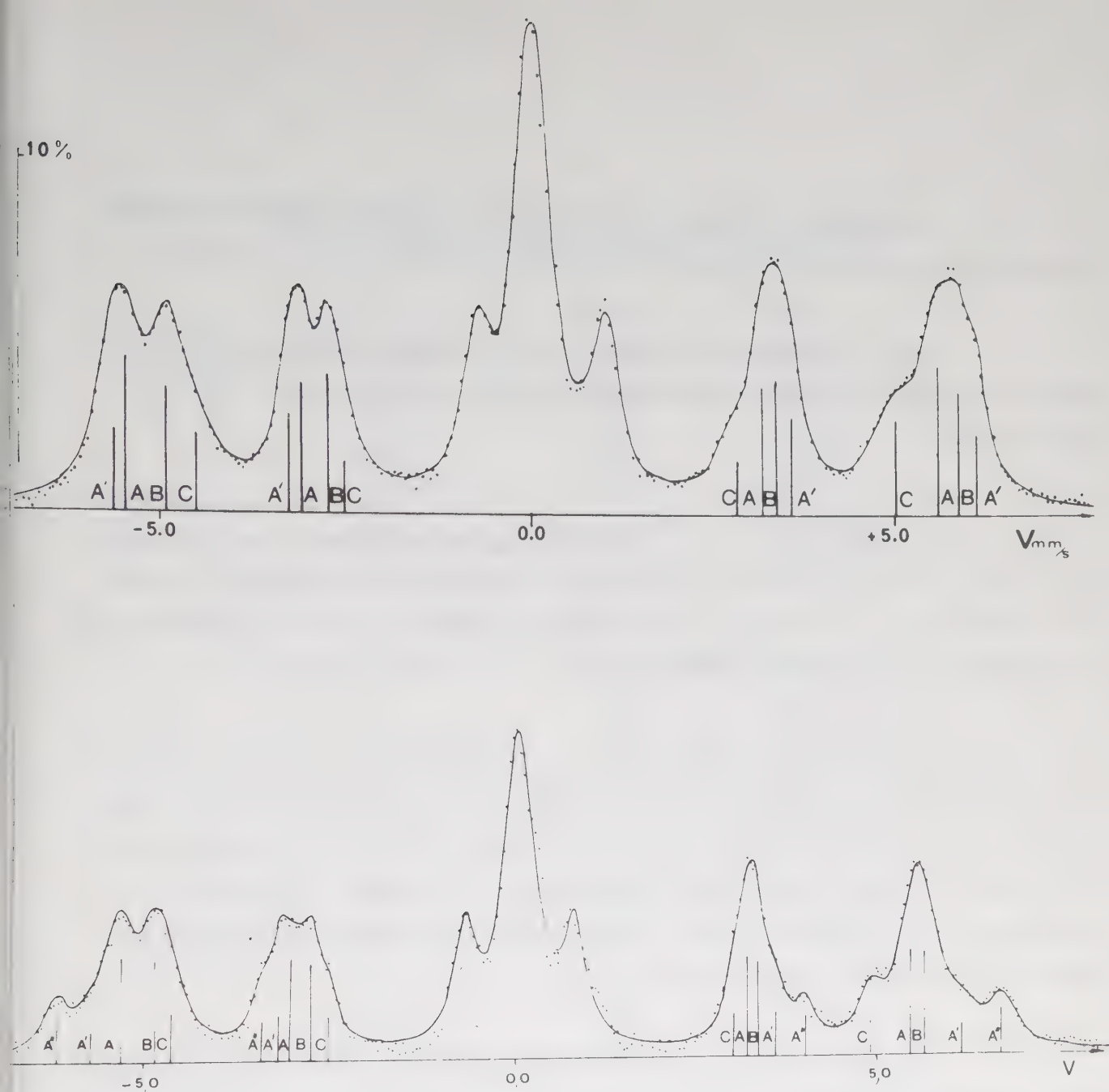


FIGURE IV-4

Spectres effectués à 77°K sur le même échantillon dans l'état brut de trempe (A) et après un maintien de 15 jours à 50°C (B).

Le premier correspond à la martensite brute de trempe, le second à la martensite vieillie 15 jours à 50°C (*figure IV.4*).

Pour la martensite fraîche, le dépouillement numérique du spectre révèle l'existence de quatre environnements différenciés par effet Mössbauer : A, A', B et C.

Initialement, nous avons analysé chaque groupe de pics indépendamment des autres (30). Par la suite, l'utilisation d'ordinateurs plus puissants nous a permis de traiter tout le spectre et d'imposer des contraintes sur les pics symétriques ce qui conduit à une précision supérieure dans la détermination des vitesses de pics voisins comme ceux de A et A' dans le groupe II.

Les positions, les largeurs et les amplitudes calculées sont, pour la martensite brute de trempe: (*tableau ci-après*). Tous les chiffres du tableau suivant ne sont pas significatifs car l'estimation des incertitudes est malheureusement très délicate. Nous pensons que l'incertitude sur les positions est de l'ordre du dixième de millimètre par seconde. Par contre, l'incertitude sur les largeurs et les amplitudes peut être considérable avec des pics aussi nombreux aussi, proches et aussi faibles.

On peut évaluer les densités relatives aux différents environnements dans l'état brut de trempe :

pour A : $35 \pm 5 \%$	pour A' : $17 \pm 7 \%$
pour B : $29 \pm 5 \%$	pour C : $19 \pm 5 \%$

	Vitesse (mm/s)	Largeur (mm/s)	Amplitude (%)
A	- 5,478	0,604	4,36
	- 3,119	0,383	3,70
	-	-	-
	3,161	0,383	3,70
	5,603	0,604	4,36
A'	- 5,690	0,334	2,33
	- 3,294	0,325	2,80
	-	-	-
	3,575	0,325	2,80
	6,175	0,334	2,33
B	- 4,935	0,495	3,56
	- 2,748	0,372	3,90
	-	-	-
	3,365	0,372	3,90
	5,909	0,495	3,56
C	- 4,610	0,696	2,18
	- 2,551	0,508	1,53
	-	-	-
	2,794	0,508	1,53
	4,988	0,696	2,18

Les paramètres hyperfins que l'on tire des positions consignées dans le tableau précédent sont :

	Champ hyperfin H(KOe)	Déplacement isomérique δ (mm/s)	Effet quadrupolaire ϵ (mm/s)
A	343 ± 3	$0,04 \pm 0,04$	$0,02 \pm 0,04$
A'	369 ± 5	$0,19 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,05$
B	335 ± 4	$0,39 \pm 0,05$	$0,09 \pm 0,05$
C	296 ± 5	$0,15 \pm 0,06$	$0,03 \pm 0,06$

Cette décomposition du spectre expérimental en 4 spectres élémentaires peut paraître arbitraire. En fait, la cohérence du dépouillement s'appuie sur différents critères :

- accord statistique entre le spectre calculé et le spectre expérimental mesuré par un test de χ^2 .
- cohérence des paramètres hyperfins.
- densités relatives égales (ou comparables) dans les différents groupes.

Après vieillissement, les pics des quatre environnements précédents sont à nouveau observés à des positions qui n'ont que très légèrement varié. Cependant, les proportions relatives sont modifiées et les quatre pics extrêmes et moyens du nouvel environnement A'' sont nettement discernés (*figure IV.4*). Après vieillissement de 15 jours à 50°C, le dépouillement numérique conduit aux résultats suivants :

	Position mm/s	Largeur mm/s	Amplitude
A	- 5,321	0,499	2,95
	- 3,05	0,271	2,96
	-	-	-
	3,102	0,271	2,96
	5,496	0,499	2,95
A'	- 5,603	0,721	0,83
	- 3,161	0,37	0,61
	-	-	-
	3,590	0,37	0,61
	6,195	0,72	0,83
A''	- 6,18	0,40	1,26
	- 3,43	0,30	1,10
	-	-	-
	3,99	0,30	1,10
	6,77	0,40	1,26
B	- 4,86	0,47	2,89
	- 2,74	0,31	2,72
	-	-	-
	3,32	0,31	2,72
	5,67	0,47	2,89
C	- 4,64	0,38	1,35
	- 2,51	0,25	1,20
	3,01	0,25	1,20
	4,91	0,38	1,35

De ces valeurs, on déduit les paramètres hyperfins :

Environnement	H(KOe)	δ (mm/s)	ϵ (mm/s)
A	337 ± 5	$0,06 \pm 0,05$	$0,03 \pm 0,05$
A'	363 ± 7	$0,25 \pm 0,07$	$0,04 \pm 0,07$
A''	402 ± 2	$0,28 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,02$
B	327 ± 2	$0,34 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$
C	297 ± 3	$0,19 \pm 0,03$	$-0,06 \pm 0,03$

Les densités relatives des environnements sont, après vieillissement :

pour A : 36 ± 5 % pour A' : 12 ± 4 % pour A'' : 11 ± 3 %
pour B : 30 ± 5 % pour C : 11 ± 3 %

IV.2.4 Description des environnements

La description des différents environnements repose sur un critère statistique et sur un critère de cohérence des paramètres hyperfins. De plus, elle doit évidemment rendre compte de l'évolution de la solution solide. Bien que les arguments statistiques soient rarement déterminants, nous les avancerons ici de préférence aux autres de façon à éviter des redites avec les paragraphes consacrés aux paramètres hyperfins et à l'évolution de la martensite.

On pourrait imaginer que la distribution des interstitiels dans la martensite soit héritée de l'austénite. Nous pensons que cet héritage est pratiquement détruit sous l'action des contraintes importantes qui accompagnent la transformation martensitique. De plus, l'importance de l'interaction azote-azote (~ 1 ev) rend très peu probable une distribution au hasard. L'identification

de la classe A'' et la diffraction des électrons (paragraphe IV.4) prouvent que le passage à l'ordre à longue distance est rapide ce qui témoigne d'une interaction N-N répulsive.

Les environnements du fer identifiés par spectrométrie Mössbauer se distinguent par le nombre et la position des interstitiels voisins. A priori, trois classes 0, I et II peuvent être définies par le nombre de premiers voisins interstitiels 0, 1 et 2 ou plus. Le problème consiste à reconnaître alors parmi les classes A A' B et C détectées par spectrométrie Mössbauer celles qui correspondent ou s'apparentent aux classes 0, I et II.

Si la perturbation créée par l'interstitiel s'arrêtait au premier voisin fer, la densité de l'environnement 0 serait nécessairement supérieure à $100 - 6x$, soit 43 % dans le cas étudié. L'absence d'environnements aussi largement représentés montre sans ambiguïté que l'action de l'azote s'étend au-delà du premier voisin. La classe 0 est composée de deux types d'environnements A et A' caractérisés tous deux par l'absence de premier voisin azote.

Les paramètres hyperfins de A proches de ceux du fer α montrent que A ne subit que très peu l'influence des seconds voisins azote. A' par contre est caractérisé par la présence de seconds voisins (figure IV.5). En effet, ses

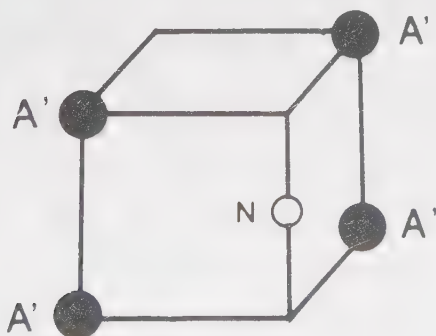


FIGURE IV.5
L'environnement A'

paramètres hyperfins sont différents de ceux du fer α et, lors de la formation de nitrure α'' , l'environnement A' disparaît.

La réunion des classes A et A' forme donc la classe O et représente plus de 50 % des environnements. Ceci prouve que, malgré la répulsion N-N responsable de la formation de Fe_{16}N_2 , il existe des configurations pour lesquelles des atomes d'azote sont mutuellement proches voisins.

Si la distribution des atomes d'azote sur les sites seconds voisins d'un atome de fer s'effectuait au hasard, la proportion d'environnement A dans la classe O serait : $(1 - x)^8$, c'est-à-dire environ 30 %. Le fait d'observer une proportion voisine de 70 % prouve bien que la distribution n'est pas au hasard mais également que les définitions que nous proposons pour A et A' sont un peu trop restrictives, comme en témoigne d'ailleurs l'importance de la largeur des pics.

La répulsion N-N est sans doute à l'origine de l'importance de la classe A. En effet, certains sites interstitiels s'excluent mutuellement, ce qui réduit de moitié environ le nombre de sites interstitiels seconds voisins du fer que l'azote est susceptible d'occuper effectivement.

L'apparition de A'', caractéristique de la martensite vieillie, ne s'accompagne, au début du moins, d'aucune modification des diffractogrammes de rayons X. Par contre, la diffraction des électrons (paragraphe IV.4) présente très clairement des taches de surstructure correspondant au nitrure $\text{Fe}_{16}\text{N}_2\alpha''$. A'' s'identifie au site "d" de α'' (21). Ce site est caractérisé à la fois par l'absence de premier voisin azote et par la présence de quatre seconds voisins. Ces quatre atomes d'azote sont placés aux sommets d'un tétraèdre (*figure IV.6*) dont les six arêtes sont parallèles aux directions $[100]$, $[010]$ et $\langle 111 \rangle$. Les fortes modifications des paramètres hyperfins produites par les interstitiels seconds voisins sont cohérentes avec l'effet observé pour A'.

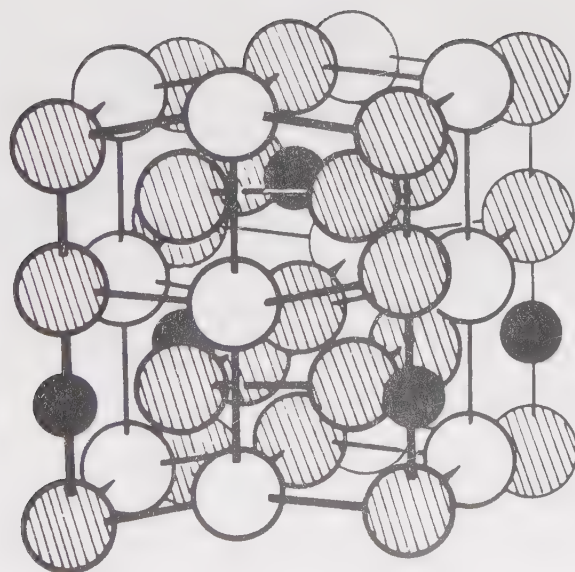
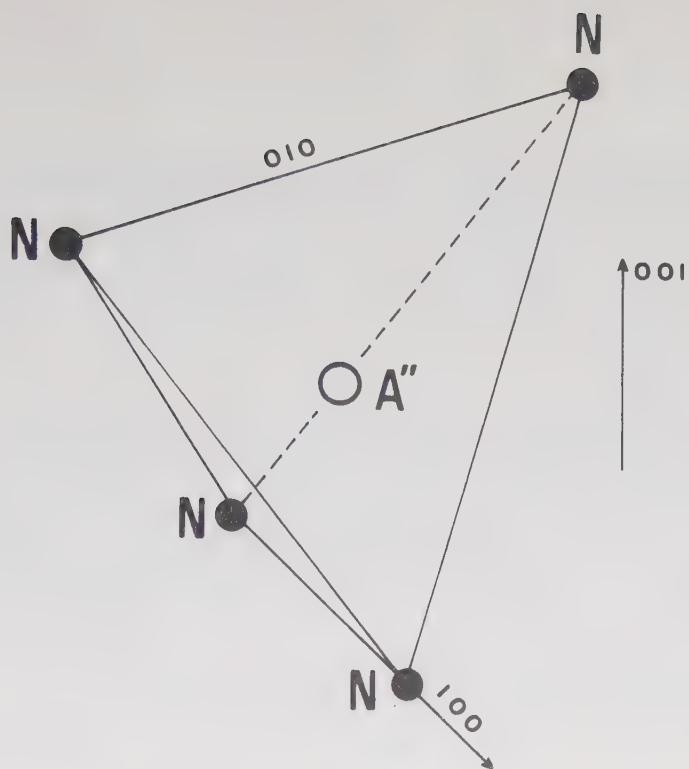


FIGURE IV-6

- L'environnement A''
- Le nitrure $\text{Fe}_{16}\text{N}_2 \alpha''$ (structure proposée par JACK)

L'importance de la classe B, 30 % des environnements, indique qu'elle est très proche de I caractérisé par un atome d'azote premier voisin. Ce résultat est confirmé par la similitude des paramètres hyperfins obtenus pour ce type d'environnement aussi bien dans les martensites au carbone que dans les martensites à l'azote. Il est remarquable que parmi les atomes de fer situés aux sommets d'un octaèdre dont le centre est occupé par de l'azote, on ne distingue pas ceux qui sont à la verticale de l'azote suivant l'axe $\vec{c}$ de ceux qui sont dans le plan perpendiculaire à cet axe. Cette confusion vient des distorsions de l'octaèdre créées par l'introduction de l'interstitiel. Initialement, cet octaèdre, fortement aplati suivant la direction [001], devient régulier lorsqu'il est occupé. Jack (31) a établi ce résultat à partir de la mesure des déplacements statiques par rayons X (*figure IV.7*).

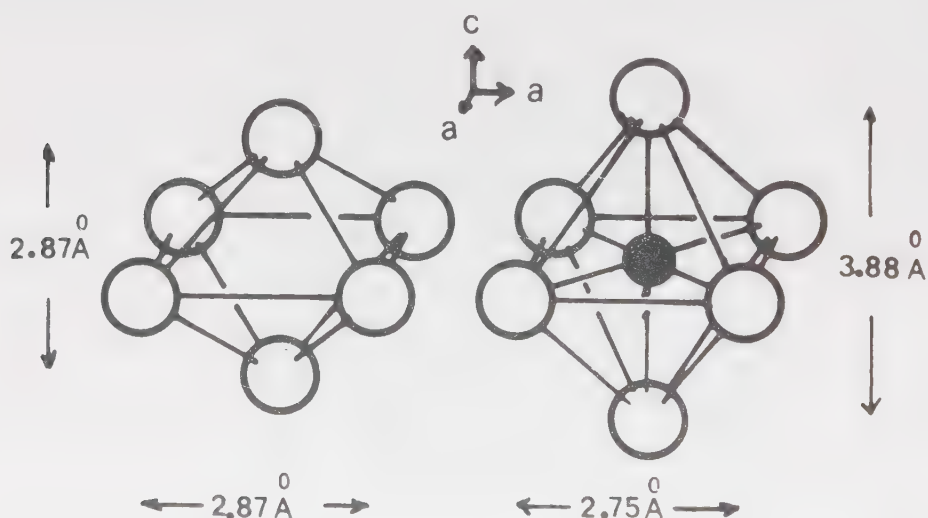


FIGURE IV.7

Le tétraèdre occupé par l'azote devient régulier. Les atomes de fer situés aux sommets des tétraèdres réguliers forment la classe B.

Après vieillissement, l'importance de la classe B a tendance à augmenter. On retrouve, dans cette classe, les sites e et h de α'' (21) caractérisés par la présence d'un atome d'azote en position de premier voisin à une distance proche de 1,9 Å.

La classe C est importante dans les états bruts de trempe. La largeur considérable des pics Mössbauer qui lui sont associés indique que cette classe regroupe différents types d'environnements, en particulier ceux de la classe II (*figure IV.8*).

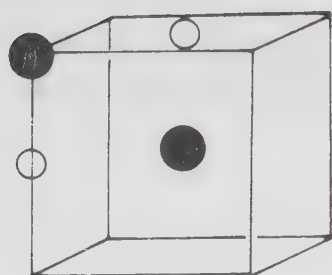
Si les classes B et C étaient strictement identiques à I et II, leurs densités respectives d_B et d_C devraient vérifier :

$$d_B + 2d_C = 6x$$

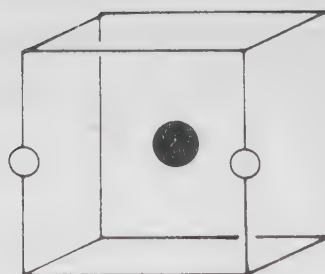
puisque la coordination de l'azote en site octaédrique est de 6. La différence constatée indique que certains environnements de type I sont suffisamment modifiés par la présence de seconds voisins azote pour qu'ils n'appartiennent pas à la classe B mais à la classe C (*figure IV.8*). Parmi cinq configurations possibles de deux atomes d'azote voisins d'un atome de fer de classe C, l'une peut sans doute être exclue : celle pour laquelle deux interstitiels sont situés de part et d'autre d'un atome de fer suivant [001]. La considération des énergies élastiques, dans le cas des martensites fer-azote, est insuffisante pour déterminer la stabilité des configurations (19) ; on peut cependant penser que l'augmentation d'énergie élastique entraînée par la configuration précédente N-Fe-N [001] est trop importante pour ne pas compromettre cette stabilité.

Des quatre configurations restantes $NN \frac{1}{2} \langle 111 \rangle$, $NN \langle 100 \rangle$, $N Fe N \langle 110 \rangle$ et $NN \langle 101 \rangle$, aucune ne nous semble exclue dans l'état brut de trempe.

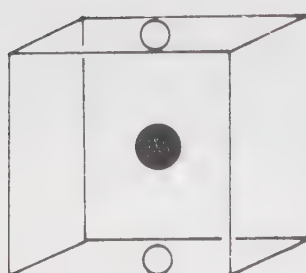
Le vieillissement modifie considérablement la classe C. Les largeurs des pics sont réduites. L'importance statistique de cette classe est presque diminuée de moitié. Malheureusement, la modification des paramètres hyperfins



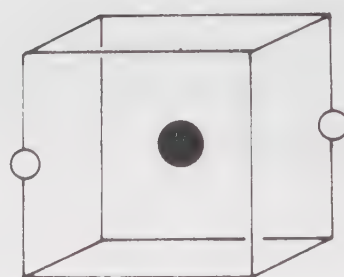
$NN\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$



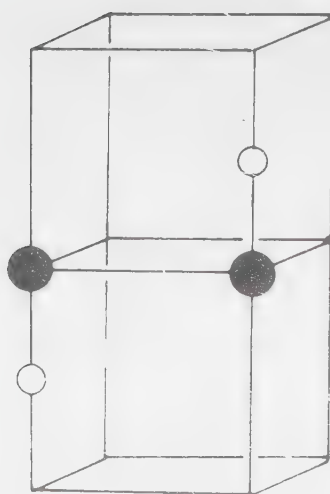
$NN\langle 100 \rangle$



$NFeN[001]$



$NFeN\langle 110 \rangle$



$NN\langle 101 \rangle$

FIGURE IV.8

Les environnements C pour lesquels l'atome de fer a deux proches voisins azote.

est masquée par l'imprécision des valeurs obtenues pour la martensite brute de trempe. Il semble cependant que le déplacement isomérique soit légèrement augmenté.

La classe " C_v " observée après vieillissement est donc différente de la classe C dans les états bruts de trempe " C_{BT} ". Certains types d'environnements de C_{BT} ont disparu. La quantité " $2 d_C + d_B$ " proche de $6x$ montre que la configuration $N N\langle 101 \rangle$ est détruite lors du vieillissement. Sous l'action de la répulsion N-N, la configuration $N N\langle 101 \rangle$ se détruit par diffusion d'un des atomes d'azote dans un plan perpendiculaire à l'axe C, ce qui conduit à une configuration $N N\langle 111 \rangle$ caractéristique de α'' . De même, les interstitiels situés aux extrémités des segments $\langle 100 \rangle$ et $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$, relativement stables dans le cas du carbone par suite des relaxations élastiques (19), sont probablement détruits dans le cas de l'azote sous l'action de la répulsion N-N et de la diffusion relativement facile dans le plan (001). Seule la configuration $N Fe N\langle 110 \rangle$ nous paraît stable pour plusieurs raisons :

- le fer placé entre les deux interstitiels réduit ou annule la répulsion N-N.
- pour être détruite, la configuration $N Fe N\langle 110 \rangle$ exige la diffusion de l'azote parallèlement à l'axe c et Johnson (19) a montré que cette diffusion est particulièrement difficile. L'énergie d'activation suivant l'axe c peut être supérieure de 40 % à celle de la diffusion dans le plan (001).
- l'atome de fer de type C_v placé entre deux atomes d'azote à $3,8 \text{ \AA}$ l'un de l'autre est dans une situation voisine des atomes de type II dans $Fe_4N\gamma'$. On peut penser qu'un échange électronique se produit et que la configuration n'est pas très différente de $3d^8 4s$.

Telle que nous venons de la donner, la description de la classe C_v est insuffisante ; en effet, on pourrait penser que les configurations $N Fe N\langle 110 \rangle$ sont isolées les unes des autres ce qui conduirait à une incohérence : pour

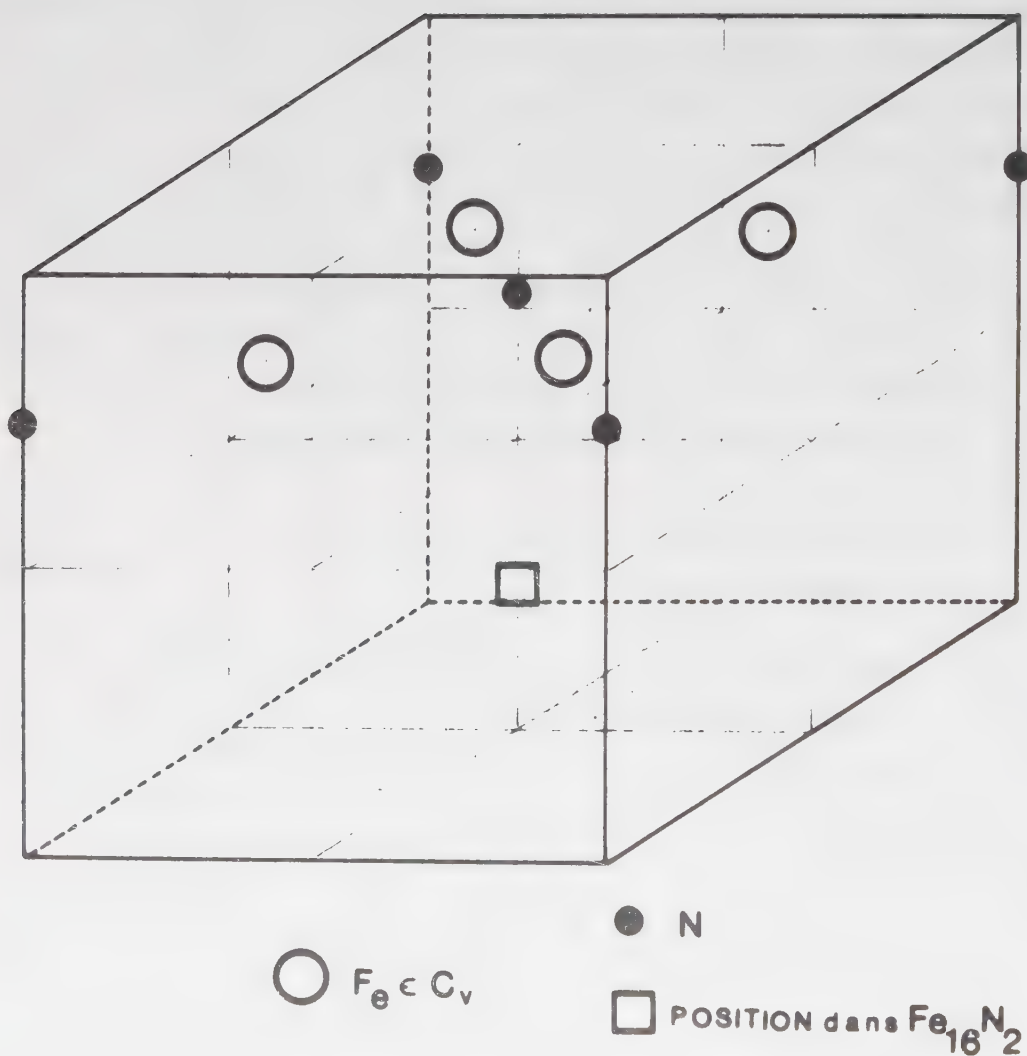


FIGURE IV.9

Les atomes de classe C_V apparaissent avec un défaut hyperstoechiométrique dans le réseau $\text{Fe}_{16}\text{N}_2\alpha''$. La concentration en azote est localement doublée (Fe_4N).

obtenir les 10 % d'atomes de fer de C_V , il faudrait une concentration en azote excessive (20 N pour 100 Fe). Si, par contre, la classe C_V est créée par un défaut de remplissage du sous-réseau réservé à l'azote dans la phase α'' , on peut rendre compte des abondances observées. Ce défaut est obtenu lorsqu'un atome d'azote occupe une position écartée de $C_{\alpha}, [001]$ de celle qui lui est réservée dans α'' , ce qui crée quatre atomes de la classe C_V (figure IV.9).

Dans le schéma proposé, la formation de la classe C_V s'effectue principalement aux dépens de la classe B, ce qui explique pourquoi on observe que la densité de B est inférieure à 3 fois la densité de A'' .

IV.2.5 Etude des paramètres hyperfins

Comme nous l'avons souligné, nous devons vérifier que la description des environnements proposée est cohérente avec les paramètres hyperfins obtenus. Nous essayerons également de préciser la signification électronique qu'ont ces différents paramètres.

Champ interne H

Le champ interne est la résultante de plusieurs contributions importantes additives et soustractives, si bien qu'il est difficile de faire autre chose ici que des remarques qualitatives semi-empiriques. En gros, on considère que H dépend d'une part de la dilatation globale du réseau qui accroît l'interaction ferromagnétique, d'autre part d'une action à courte distance des interstitiels proches voisins. L'écart entre le champ relatif à l'environnement A de la martensite brute de trempe $H_A = 343$ KOe et la valeur du champ interne dans la ferrite à la température de l'azote liquide 335 KOe s'explique par la dilatation globale du réseau due à la présence d'azote. Zemcik (32) a, dans les martensites au carbone, étudié la variation du champ en fonction de la concentration en interstitiels. Si l'on extrapole les valeurs de Zemcik aux martensites fer-azote, on obtient un champ de 350 KOe égal à celui de la classe zéro des martensites fer-carbone (12). La valeur de H_A inférieure à 350 KOe, indique une dilatation globale due à l'azote inférieure à celle qui est due au carbone. Ce résultat

est cohérent d'une part avec l'observation des diffractogrammes de rayons X où l'on constate que les raies de la martensite fer-azote sont nettement plus fines que celles de la martensite fer-carbone, d'autre part avec les conclusions de Jack (31) qui montre que l'azote est plus "petit" que le carbone.

Après vieillissement, le champ H_A est considérablement réduit (337 KOe) ce qui indique une relaxation globale du réseau. L'imprécision des valeurs obtenues ne permet pas d'affirmer que la distorsion reste supérieure à celle de la ferrite. Cela est néanmoins très probable.

Lorsque la distance du fer aux interstitiels est réduite à $3,20 \text{ \AA}$ pour les classes A' et A'', le champ interne augmente fortement :

$$H_{A'} = 369 \text{ KOe} \qquad H_{A''} = 405 \text{ KOe}$$

Il est évidemment délicat de comparer les environnements A' et A'' puisque A' est caractéristique de la phase désordonnée, et A'' est dans la phase ordonnée pour laquelle le potentiel est une fonction périodique. Il semble cependant que l'augmentation due aux interstitiels seconds voisins soit une fonction croissante de leur nombre puisque :

$$H_{A'} - H_A = 26 \text{ KOe} \qquad \text{et} \qquad H_{A''} - H_A = 62 \text{ KOe}$$

Si l'azote occupe une position de premier voisin à $1,9 \text{ \AA}$ du fer, la valeur du champ devient inférieure à celle de H_A :

$$H_B = 335 \text{ KOe} \qquad H_C = 296 \text{ KOe}$$

et la diminution est d'autant plus importante que le nombre d'interstitiels voisins est plus grand. Cette réduction du champ interne est due à une diminution des distances fer-fer au voisinage immédiat de l'azote et à une modification des couches électroniques ; les deux effets sont d'ailleurs liés.

Les observations précédentes sur l'effet des premiers et des seconds voisins montrent qu'au voisinage de l'atome d'azote, le champ manifeste un comportement oscillant. Comme Stearns et Wilson (34) à propos des alliages Fe-V, Fe-Al, Fe-Mn, nous avons représenté la variation probable de $\frac{\Delta H}{H_A}$ en fonction de la distance fer-interstitiels (*figure IV.10*). Si l'on compare ces résultats à ceux que donne la martensite au carbone (20 et 33), on constate que les oscillations ont ici une plus forte amplitude et un moindre amortissement.

La perturbation créée par l'azote ne semble pas dépasser les deuxièmes voisins fer. Evidemment, nous ne pouvons pas affirmer que cette perturbation est strictement nulle au-delà puisque les environnements de ce type appartiennent à la classe A et que la solution solide est trop concentrée pour que des environnements n'ayant ni premier, ni second, ni troisième voisins puissent être en nombre suffisant pour être détectés.

Les courbes de la *figure IV.10* présentent un certain attrait en raison de la similitude qu'elles peuvent présenter avec les courbes de variation de la densité électronique autour d'une impureté. Stearns (35) a comparé les variations de champ interne aux oscillations de densité de spin des électrons de conduction déduites de calculs théoriques (36). Le parallélisme entre les deux fluctuations montre que les deux phénomènes sont intimement liés.

Dans le cas des fluctuations de champ étudiées ici, il faut tenir compte aussi des modifications de la couche 3d dues à la présence d'azote. Les électrons 3d modifient en effet la polarisation de spin des électrons 2s dont la contribution au champ interne est considérable.

Déplacement isomérique δ

Tous les déplacements isomériques sont obtenus par rapport à un absorbeur de fer α .

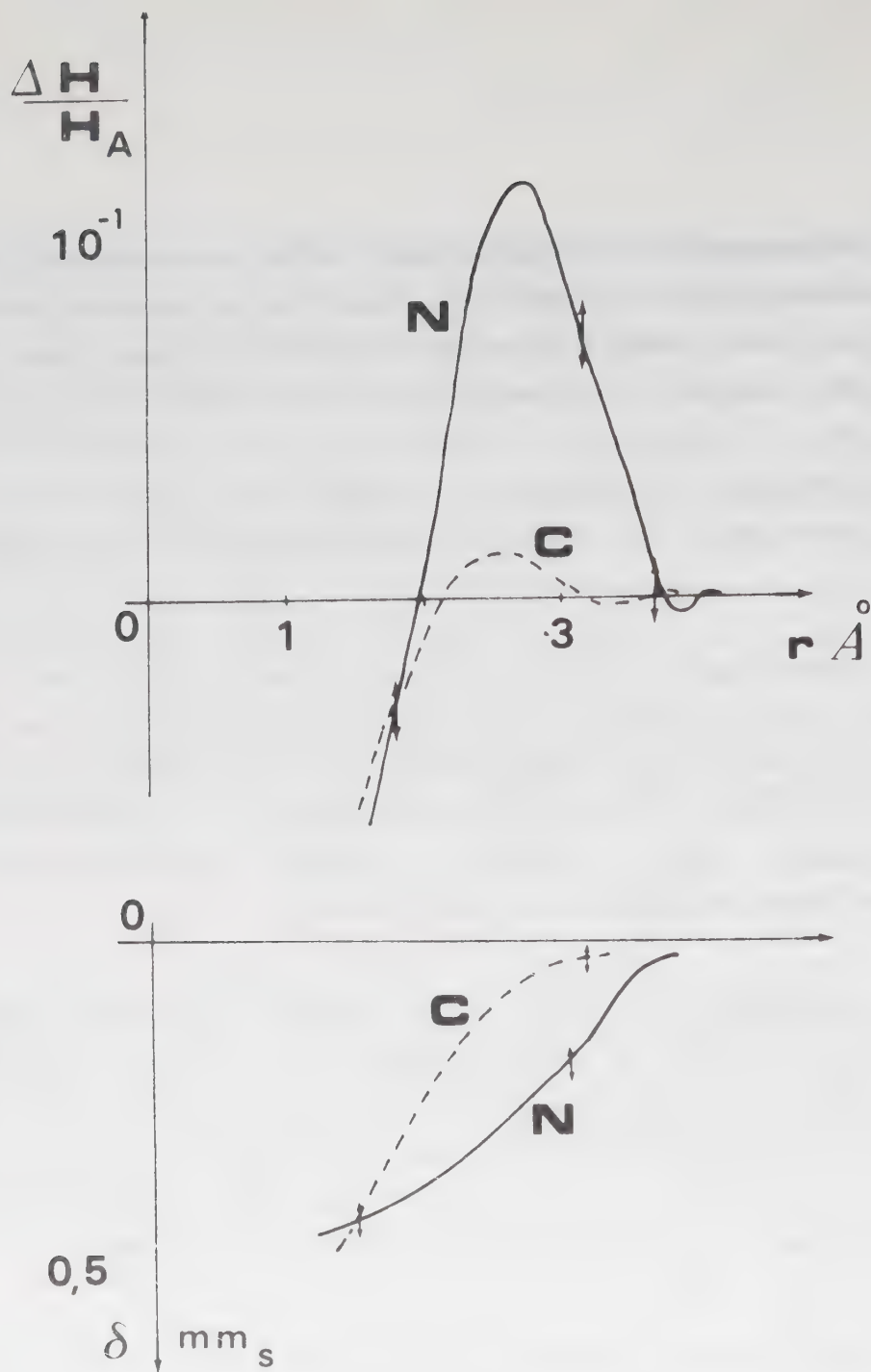


FIGURE IV.10

Variations de H et de δ en fonction de la distance Fer - plus proche interstitiel (Carbone ou Azote).

A - Variations relatives du champ interne $\frac{\Delta H}{H_A}$.

B - Variation du déplacement isomérique.

Pour la classe A, le faible déplacement isomérique observé, $\delta_A \sim 0,04$ mm/s, indique que les atomes de fer éloignés de l'azote ne ressentent sa présence que par la bande de conduction. Cet effet est également vérifié dans les martensites fer-carbone.

Dès que l'interstitiel s'approche, en position de second voisin, pour la classe A', le déplacement isomérique augmente et atteint 0,20 mm/s environ. Dans la martensite ordonnée α'' , l'augmentation mesurée par $\delta_{A''} = 0,28$ mm/s est encore plus sensible. Sans doute l'effet est-il d'autant plus grand que le nombre de seconds voisins est lui-même plus grand, mais là encore, la comparaison entre $\delta_{A'}$ et $\delta_{A''}$ est critiquable puisque dans α'' il peut y avoir des modifications spécifiques des propriétés électroniques dues à la structure périodique.

Lorsque le fer a un azote premier voisin, le déplacement isomérique δ_B approche 0,35 mm/s valeur légèrement inférieure à celle qui est obtenue dans les martensites fer-carbone (0,47 mm/s). Il est remarquable que, dans la martensite brute de trempe et dans la martensite ordonnée, δ_B conserve sensiblement la même valeur ce qui tendrait à prouver que la contribution de l'azote aux paramètres hyperfins est essentiellement une action à courte distance et que la périodicité n'intervient que très peu. L'augmentation monotone du déplacement isomérique lorsque la distance Fe-N diminue (*figure IV.10*) s'interprète par une augmentation de la densité d'électrons 3d qui diminue par écrantage la densité d'électrons 4s au noyau. Cet effet est compatible avec le caractère donneur attribué au carbone et à l'azote (37) vérifié dans Fe_4N et Fe_3C (38).

Lorsque le nombre de premiers voisins augmente pour la classe C, l'effet n'est pas additif : le déplacement isomérique δ_C n'est que de 0,15 mm/s. L'écrantage dû au remplissage de la bande 3d est en partie compensé par un plus fort remplissage de la bande de conduction. Cet effet est également vérifié dans la martensite fer-carbone.

Bibl. p. 11

Effet quadrupolaire ϵ

Les valeurs très faibles des effets quadrupolaires ϵ_A et $\epsilon_{A''}$ des classes A et A'' sont tout à fait conformes à la symétrie de ces environnements qui est pratiquement cubique.

Pour la classe B, la valeur de ϵ_B nettement différente de zéro s'explique par le gradient de champ créé par l'azote. Le gradient de champ des atomes de la classe B est orienté suivant [100], [010] et [001] ce qui montre que l'axe du champ magnétique n'est certainement pas confondu avec $\langle 111 \rangle$ ce qui entraînerait la nullité de ϵ_B . Il semble surprenant que l'on ne distingue pas deux classes différentes $B_{//}$ et $B_{\perp}$ suivant que les axes de gradient de champ sont parallèles à c ou perpendiculaires. En fait, il est très probable que les gradients de champ de $B_{//}$ et $B_{\perp}$ n'aient pas la même valeur car la distorsion créée par l'azote s'exerce surtout sur les atomes de fer placés sur le même axe c que l'azote. La valeur ϵ_B est alors une moyenne égale à

$$\frac{\epsilon_{B_{//}} + 2 \epsilon_{B_{\perp}}}{3}$$

La distribution des interstitiels sur un seul sous-réseau de site octaédrique permet d'affirmer que lorsque le gradient de champ est axial, tous les environnements d'une même classe, $B_{\perp}$ et $B_{//}$ étant distingués, admettent l'axe c comme axe de symétrie quaternaire. L'angle Θ entre l'axe c et l'axe de gradient de champ est donc une constante pour tous les environnements d'une même classe. Cette remarque permet de penser que l'axe c est un axe d'aimantation facile. L'excellent contraste des parois des domaines magnétiques au microscope électronique (paragraphe IV.4) devrait nous permettre une vérification expérimentale de cette propriété.

IV.3 - Evolution de la martensite fer-azote entre 20 et 160°C

Dans ce paragraphe nous étudions la signification métallurgique des modifications constatées sur les spectres. Nous sommes amené à distinguer 3 stades dans le domaine de température étudié. L'étude de ces stades conduit

à proposer un mécanisme de précipitation du nitrure γ' .

IV.3.1 Description qualitative des phénomènes observés

Trois spectres effectués sur le même échantillon après des maintiens de 1 heure, 8 heures et 105 jours à 100°C sont caractéristiques de trois stades d'évolution.

STADE I

Après un maintien de 1 heure à 100°C, le spectre (*figure IV.11*) présente à chaque extrémité un épaulement qui annonce la classe A". Cette modification apparaît à 50°C en 24 heures et à la température ambiante après plus d'un an. Comme nous le verrons lors de l'étude par microdiffraction électronique, ce stade s'accompagne de l'apparition de taches de surstructure.

STADE II

Les pics de la classe A" sont bien dégagés (*figure IV.11*). Ce résultat s'obtient en 15 jours à 50°C, en 4 heures à 100°C, en deux heures à 160°C. Parallèlement à cette modification, la classe C se transforme ainsi que nous l'avons montré précédemment : $C_{BT} \rightarrow C_V$.

Pour des durées de maintien plus importantes, la classe A' caractéristique de la martensite brute de trempe disparaît complètement.

STADE III

La classe C disparaît à son tour au profit d'une nouvelle classe baptisée D. Ce mécanisme se manifeste après 100 jours à 100°C et une douzaine d'heures à 160°C. La classe A" et la classe B se réduisent, le rapport des densités $\frac{d_B}{d_{A''}}$ est plus proche de 2 que de 3 (*figure IV.11*).

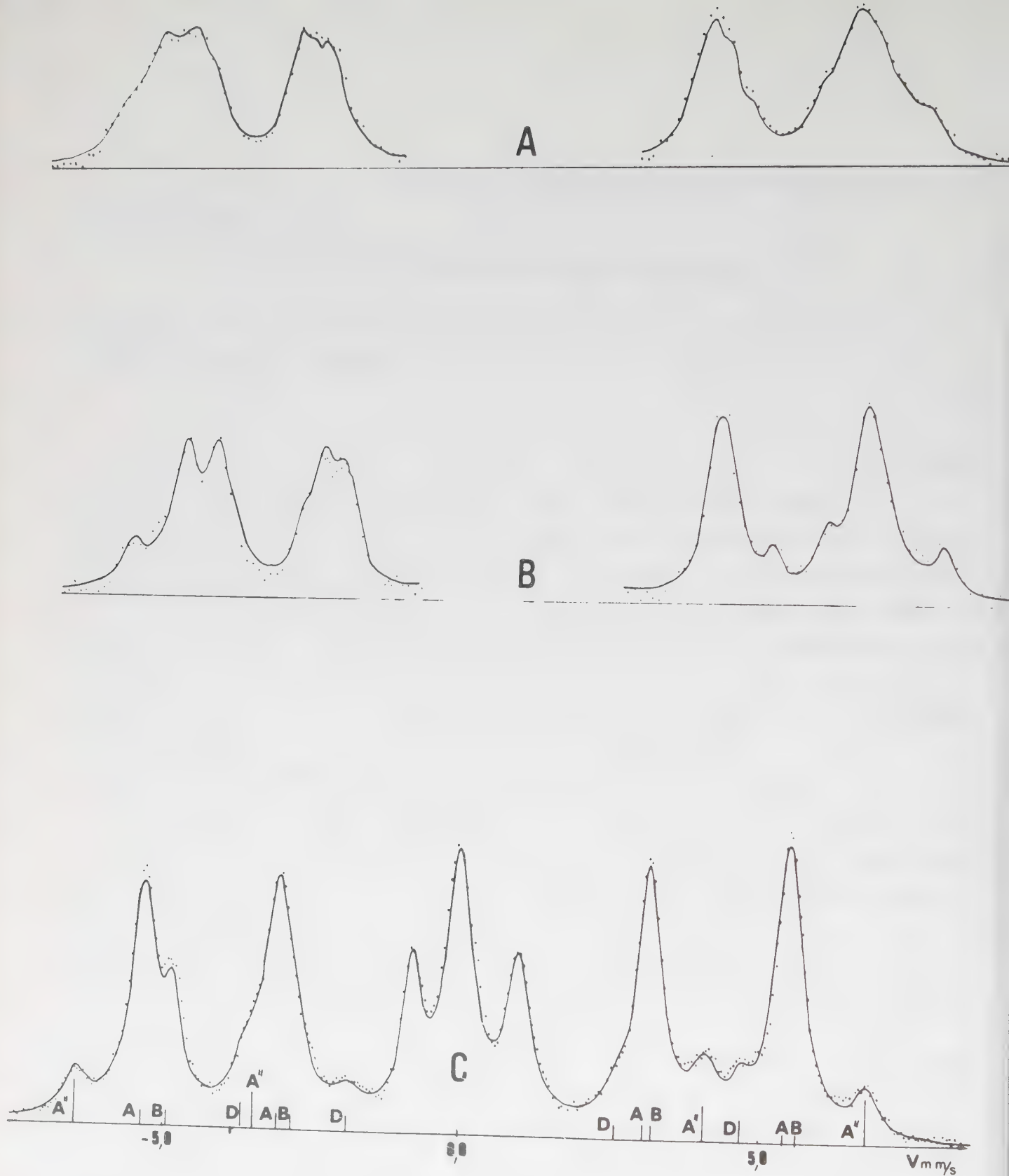


FIGURE IV.11

Les spectres A, B et C effectués après des maintiens de 1 heure, 4 heures et 100 jours à 100°C permettent de définir 3 stades d'évolutions I, II et III.

Les résultats obtenus sur plusieurs échantillons permettent de tracer une ébauche de courbes TTT (*figure IV.12*). Il faut cependant signaler que des difficultés sont apparues au cours de notre étude : l'utilisation d'échantillons de concentrations différentes comprises entre 9,5 et 11 N pour 100 Fe conduit à des résultats dispersés. En fait, nous avons remarqué que les cinétiques sont d'autant plus lentes que la concentration est plus élevée. Ce phénomène est sans doute lié à une augmentation de l'énergie de diffusion avec la concentration, analogue à celle que prévoit Johnson (19) dans la martensite fer-carbone.

Par rayons X, nous n'avons constaté d'évolution que pour le stade III, essentiellement sur les raies 103 et 004 très sensibles à la variation de la tétragonalité. Nous n'avons pas vu de raies qui pourraient être attribuées à $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$.

IV.3.2 Signification des stades I et II

Comme nous l'avons démontré, la classe A'' est caractéristique de la martensite ordonnée. Au fur et à mesure que l'ordre se perfectionne, le champ interne $H_{A''}$ croît. Pour le stade I, sa valeur est inférieure à 400 KOe, pour le stade II $H_{A''} = 405$ KOe et nous verrons que pour le stade III, lorsque les rayons X indiquent la présence de α'' , tel que Jack l'a décrit, le champ $H_{A''}$ atteint 412 KOe. On pourrait penser que le stade I et le stade II sont deux étapes du même phénomène. Ce n'est qu'en partie vrai à cause des modifications profondes qui affectent la classe C et qui ne sont détectées qu'après l'apparition de A''.

Nous touchons là une des limites des études cinétiques par spectrométrie Mössbauer. On pourrait en effet supposer qu'une fois résolues toutes les difficultés de dépouillement et réduites les incertitudes sur les densités d'environnement, il suffirait d'étudier l'évolution d'une classe suivant la durée de maintien à température constante. Le danger de cette méthode vient de ce qu'une même classe regroupe, au moins dans l'alliage brut de trempe, plusieurs

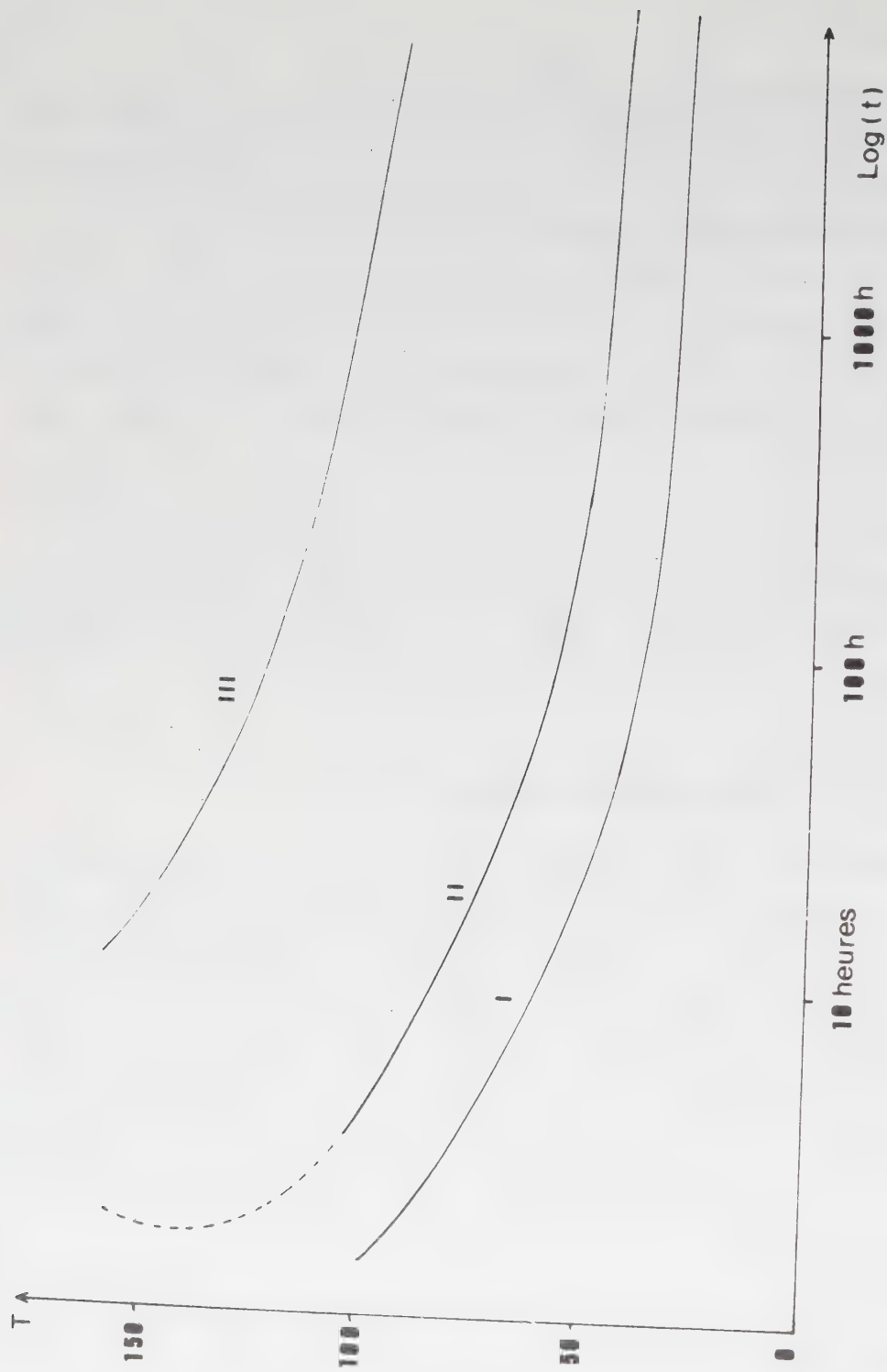


FIGURE IV.12

Les trois stades d'évolution de la martensite fer-azote définis par les modifications des spectres Mössbauer.

types d'environnements dont certains sont stables et d'autres pas. Pour les martensites fer-azote c'est le cas des classes A' et C.

IV.3.3 Signification du stade III

Après un maintien de 105 jours à 100°C ou de 14 heures à 160°C, la classe A'' ne diminue que légèrement (8 ± 2 % des environnements) mais la classe C a pratiquement disparu ; elle est remplacée par une nouvelle classe, la classe D. Le dépouillement numérique du spectre à 77°K fournit les valeurs suivantes des paramètres hyperfins :

Classe	H (KOe)	δ (mm/s)	ϵ (mm/s)
A	337 ± 3	$0,05 \pm 0,05$	$0,00 \pm 0,05$
A''	413 ± 3	$0,30 \pm 0,05$	$- 0,09 \pm 0,05$
B	327 ± 4	$0,35 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,04$
D	257 ± 10	$0,51 \pm 0,10$	$0,06 \pm 0,10$

Comme on peut le remarquer sur *la figure IV.11*, l'ajustement numérique au voisinage des pics 1 et 6 de la classe A est imparfait ; ceci est très certainement dû à la présence d'un cinquième environnement A''' que nous n'avons pas réussi à mettre en évidence par le calcul. On peut constater que le champ interne de A''' est voisin de 340 KOe.

La présence de deux environnements A''' et D fait très fortement penser aux environnements I et II rencontrés dans le nitrure $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$, qui, rappelons-le, n'est pas encore détecté par rayons X. Les atomes de fer de type C_v sont groupés dans des plans $(001)_{\alpha\pi}$. Nous pensons que ce "complexe" plan subit un réarrangement qui le rapproche d'un plan de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$.

Bibl. p. 110

L'imprécision du dépouillement numérique liée à la présence de A'' ne permet évidemment pas d'être très affirmatif sur l'importance de la classe B. Le rapport $\frac{d_B}{d_{A''}} = 1,65$ mesuré sur les pics extrêmes et sur les pics moyens est cependant suffisamment inférieur à 3 pour garantir que le réseau $Fe_{16}N_2$ est fortement modifié.

Un autre stade devrait être mentionné : celui de la dissolution complète de α'' , c'est-à-dire de la disparition des pics A'' sur les spectres. Ce stade n'a pas été observé même après un revenu à 200°C. Cette martensite ordonnée α'' est donc très stable.

IV.3.4 Précipitation du nitrure $Fe_4N\gamma'$

Jack (21) considère que la phase ordonnée α'' constitue une étape intermédiaire de la précipitation du nitrure γ' . Il fonde son raisonnement sur l'observation des mailles : dans la structure de $Fe_{16}N_2$ on peut considérer que les atomes d'azote sont au centre d'un cube distordu dont les sommets et le centre des faces sont occupés par des atomes de fer (*figure IV.13*).

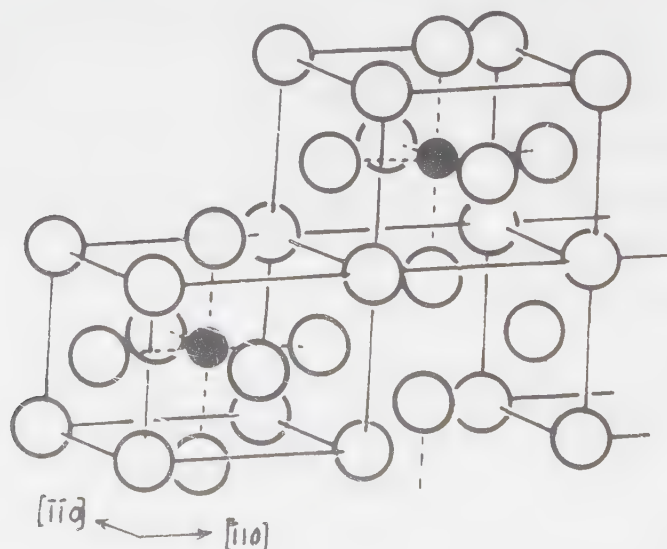


FIGURE IV.13

Modèle de précipitation de γ' dans α'' proposé par JACK.

L'observation par microscopie électronique de zones appauvries en azote au voisinage des précipités de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ peut être considérée comme un argument contre une transformation in situ de $\text{Fe}_{16}\text{N}_2\alpha''$ en $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$. Nous pensons que cette observation peut être interprétée aussi bien en faveur du modèle de Jack, à condition que le nitrure $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ germe sur des défauts de $\text{Fe}_{16}\text{N}_2\alpha''$. Une fois l'embryon de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ formé, sa croissance s'effectue évidemment aux dépens de la phase α'' environnante.

Les platelets que forment les environnements C_V constituent probablement les embryons de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$; en effet la concentration en azote y est localement très élevée et la disposition relative des atomes de fer et des atomes d'azote est très proche de celle d'un plan (001) de γ' (figure IV.14).

Le schéma de précipitation proposé doit être confronté aux observations par microscopie électronique. Mais les relations d'orientation ne peuvent pas être considérées comme une preuve formelle ni de l'exactitude ni de

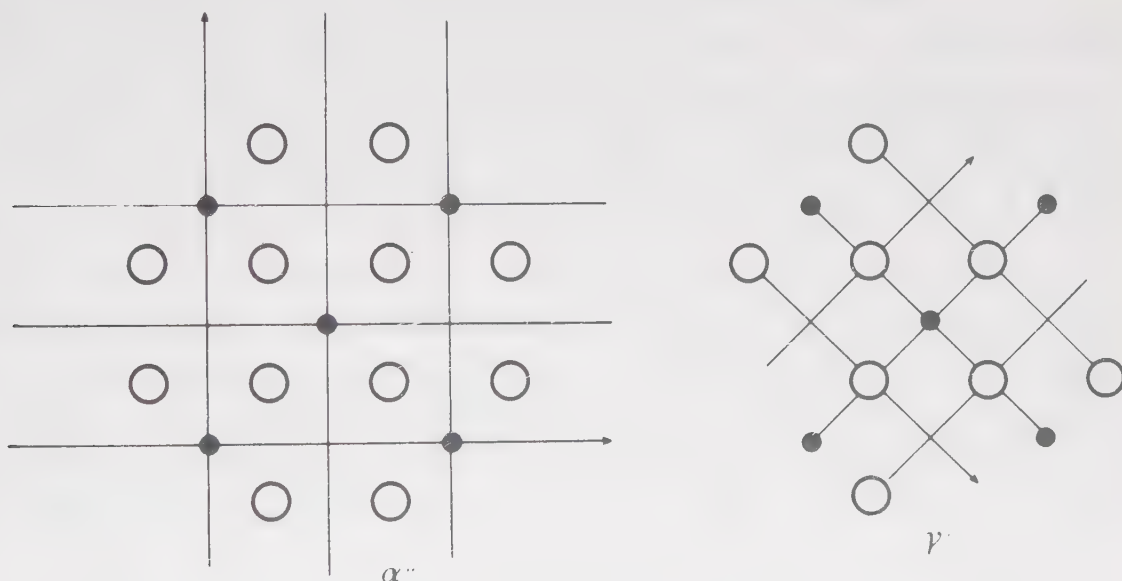


FIGURE IV.14

Les plans {001} de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ et dans les "platelets" formés par les atomes C_V groupés autour d'un défaut hyper stoechiométrique de $\text{Fe}_{16}\text{N}_2\alpha''$, les positions relatives des atomes de fer et d'azote sont très voisines.

l'inexactitude des hypothèses émises : en effet ce "modèle" s'adresse essentiellement à l'embryon. C'est à nos yeux la structure fine du précipité de Fe_4N qui serait la plus significative.

IV.4 - Mise en ordre et précipitation étudiées par microscopie électronique

La diffraction des électrons montre que, très vite, la mise en ordre des atomes d'azote s'effectue à longue distance. La comparaison des clichés de diffraction obtenus avec ceux des martensites fer-carbone nous inspire quelques réflexions que nous évoquerons. Ensuite seront examinées quelques images de la martensite Fe-N avant et après vieillissement.

IV.4.1 Diffraction des électrons dans la martensite fer-azote

Pour les rayons X, le facteur de diffusion atomique ne dépend que des électrons de l'atome ; par contre, la contribution principale au facteur de diffusion des électrons vient des interactions avec le potentiel du noyau. Aux angles faibles, le facteur de diffusion pour les électrons est considérable : environ 10^4 fois plus grand que pour les rayons X. Ces très classiques remarques expliquent pourquoi la diffraction des électrons est un outil puissant dans l'étude de la mise en ordre des interstitiels. Le cliché de la figure IV.15 permet de le vérifier immédiatement. Cette coupe 111 d'une lame mince martensitique (10 N pour 100 Fe) maintenue deux heures à 80°C présente des taches de surstructure. Cette surstructure a les mêmes symétries que le réseau de la martensite, mais le paramètre est doublé. Les atomes d'azote sont redistribués sur un sous-réseau de sites octaédriques tétragonal centré de paramètres $2a_\alpha$, et $2c_\alpha$, qui correspond au nitrure $\alpha'' \text{Fe}_{16}\text{N}_2$. Si l'on observe sans précaution une martensite non vieillie, on constate que la mise en ordre s'effectue en quelques minutes sous le faisceau d'électrons.

Les clichés de diffraction obtenus constituent une preuve de l'exactitude de la maille prévue par Jack. Utilisant la diffraction des rayons X



FIGURE IV.15

Cliché de diffraction électronique sur la martensite vieillie. Les taches indéchiffrées sont des fondamentales, les taches de surstructure correspondent à un doublement du paramètre.

cet auteur n'a pas pu observer les raies les plus spécifiques de la structure ordonnée comme $(110)_{\alpha''}$, $(101)_{\alpha''}$ et $(011)_{\alpha''}$ et a dû se contenter de raisonner sur l'évolution de raies beaucoup moins sensibles à l'ordre et sur les variations de tétragonalité. Nos résultats sont confirmés par ceux d'Usikov et Khachatryan (24) sur des alliages dix fois plus dilués en azote.

Les clichés de diffraction que nous obtenons ont le même aspect pour toutes les plages martensitiques de la lame mince. Ceci indique que la mise en ordre, qui est très rapidement détectée, autorise de larges écarts à la stoechiométrie, entre les compositions correspondant à Fe_{16}N et Fe_{16}N_2 . Très grossièrement, on peut estimer que pour une martensite contenant 10 N pour 100 Fe une maille sur trois environ n'est pas stoechiométrique.

IV.4.2 Diffraction électronique dans les martensites Fe-N et Fe-

Si nous nous permettons de revenir à la martensite binaire fer-carbone sans avoir effectué d'expériences particulières sur cet alliage, c'est uniquement parce qu'à nos yeux certains faits expérimentaux trouvés dans les deux systèmes méritent d'être rapprochés.

Certains auteurs qui ont étudié les martensites fer-carbone à forte concentration par microscopie électronique, ont remarqué que les taches de diffraction présentent un astérisme très particulier que nous baptiserons en "X" (39 à 43).

Dans les martensites fer-azote aucune tache en "X" n'est observée ni avant ni après vieillissement. Elle n'est donc pas liée à la distorsion des sites octaédriques isolés. Les conditions d'apparition de ces taches ne sont pas unanimement reconnues. Nous emprunterons à l'école russe de Kurdjumov les conditions qui nous semblent les plus sérieusement étudiées et aussi les plus vraisemblables : "les effets de diffusion dispersée (taches en "X") sont absents pour les martensites formées à -60°C et lorsqu'on a pris soin d'effectuer les clichés à basse température. Ils n'apparaissent qu'après un revenu de 30 minutes à 10°C ou de 5 minutes à 20°C ."

Deux interprétations sont proposées à cet astérisme très particulier. La première (44) attribue le phénomène observé à la finesse des macles {111} qui provoque un allongement des taches de diffraction. A notre avis ceci n'explique pas pourquoi les taches n'apparaissent que lorsque l'échantillon a vieilli.

La deuxième due à Khachaturyan et Onisimova (39) suppose une redistribution des atomes de carbone. Kurdjumov et Khachaturyan (40) imaginent même que cette mise en ordre à courte distance est apparentée à une décomposition spinodale.

Il nous semble que les modifications des spectres Mössbauer et l'astérisme des taches de diffraction qui apparaissent après vieillissement sont

deux manifestations du même phénomène. Si nos hypothèses devaient se confirmer, l'analyse des taches de diffraction devrait conduire à des informations supplémentaires sur les amas de carbone.

IV.4.3 Images de microscopie électronique dans la martensite fer-azote

D'une façon générale, ces images présentent une grande analogie avec celles de la martensite fer-carbone. Elles nous paraissent cependant plus nettes en ce qui concerne les parois magnétiques et la planéité des interfaces $\alpha' - \gamma$ et $\alpha' - \alpha'$ (figure IV.16) ; aussi, poursuivons nous l'étude des relations d'orientation $\gamma - \alpha'$ et la détermination des axes d'aimantation facile (45 et 46). Dès que l'on observe des martensites vieilles, particulièrement au-dessus de 100°C, une "trame" constituée d'une alternance de fines zones allongées claires et plus foncées nuit beaucoup à la qualité des images. Cette "trame" est manifestement liée à la mise en ordre, car aucun précipité individualisé n'y est détecté. Les images peuvent faire penser à une décomposition spinodale mais nous n'avons pas encore approfondi cette analogie optique. A 120°C, aucune plaquette de nitrure α'' analogue à celles d'Usikov et Khachaturyan (24) n'est détectée. Il est vrai que ces auteurs ont étudié des échantillons dix à cent fois plus dilués que les nôtres.

Nos observations permettent de penser que comme dans les phases pauvres en azote, les précipités de Fe_{16}N_2 sont cohérents avec la matrice et que l'épaisseur des précipités est de quelques couches (001) seulement, 2 à 4 couches d'après Usikov et Khachaturyan.

Après des traitements très longs (24 heures et plus) à 140°C, on observe l'apparition de deux familles de précipités très fins qui se manifestent surtout par une attaque préférentielle lors de l'amincissement électrolytique. Nous pensons qu'il peut s'agir de petits précipités de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ qui, lors de leur formation, ont appauvri en azote la zone de la matrice où ils se forment. Cette observation est cohérente avec celle que Booker, Norbury et Sutton (22) ont effectuée sur des ferrites à l'azote.



A



B



FIGURE IV. 16

- A - (X 32.000) Aiguilles de martensite Fe-N.
 B - (X 60.000) Parois de domaines magnétiques
 C - (X 150.000) Les précipités qui apparaissent
 dans la martensite à 160°C.

A plus haute température, l'étude par microscopie électronique de la précipitation se poursuit (47) ; il s'avère cependant que les concentrations en azote utilisées jusqu'ici sont trop élevées et que des alliages 3 à 10 fois plus dilués sont plus favorables à l'observation des précipités.

IV.5 - Frottement intérieur dans les martensites fer-azote

Jusqu'à ce stade de notre étude nous n'avons pas ou pratiquement pas pris en considération le rôle que peuvent jouer les dislocations. La raison de cette attitude tient à la forte teneur en azote des alliages étudiés. En effet, la concentration en interstitiels nécessaire pour saturer les dislocations d'une martensite concentrée est certainement proche d'un dixième de la concentration de nos échantillons. Cette estimation est fondée sur la valeur limite que prend le durcissement à partir de 0,2 ou 0,3 % en poids de carbone ou d'azote (48 et 49). Le calcul de l'énergie élastique entre les dislocations et les interstitiels effectué par Cochardt, Schoek et Wiedersich (50) et repris par Chou et Li (51) dans le cas de l'azote, conduit à des énergies d'interaction voisines de 0,75 ev. Cette valeur peut permettre d'évaluer la fraction d'interstitiels condensée sur les dislocations (52). Nous pensons que les phénomènes de mise en ordre dus aux fortes interactions interstitiels-interstitiels ne sont pas négligeables dans ce calcul, en particulier aux fortes teneurs en interstitiels.

En principe, le frottement intérieur est susceptible d'atteindre expérimentalement la concentration en interstitiels sur les dislocations. Pour l'instant notre objectif est moins ambitieux et se limite à :

- chercher les conditions d'élaboration d'alliages destinés à la mesure du frottement intérieur
- déterminer différents domaines où se manifestent les analogies et les différences avec les martensites fer-carbone.

Bibl. p. 110

Avant d'examiner les deux points précédents et leur discussion, nous ferons une revue rapide des principaux résultats obtenus par d'autres auteurs dans les martensites fer-carbone.

IV.5.1 Frottement intérieur dans les martensites fer-carbone

Les travaux effectués par frottement intérieur sur les martensites fer-carbone avec ou sans éléments d'alliage sont nombreux ; les résultats et les interprétations ne concordent pas toujours. La raison principale de ce désaccord provient de la sensibilité de cette technique à différents paramètres, plus ou moins bien contrôlés, comme par exemple la composition et les traitements thermiques des alliages. Schématiquement, on peut distinguer dans la variation de Q^{-1} avec T trois domaines importants, de -50 à $+50^{\circ}\text{C}$, de 80 à 160°C et de 160 à 300°C .

Beaulieu, Dube, Letendre et Marquis ont constaté une diminution isotherme du frottement Q^{-1} de $7 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-3} à la température ambiante. Ils l'interprètent comme un piégeage des dislocations par les interstitiels (53 à 54).

Dans les martensites à bas carbone alliées au nickel, Sarraf et Suvurova (55) montrent en outre que la variation de frottement intérieur avec l'amplitude de déformation décroît au cours du vieillissement à température ambiante. Dans une étude récente, Bertin, Parisot et De Fouquet (56 et 57) affinent les résultats précédents ce qui leur permet d'établir l'existence d'une température critique vers -60°C . Au-dessous de cette température, la mesure du frottement intérieur est insensible au vieillissement. En outre, ces auteurs montrent que le comportement de la martensite diffère suivant que la concentration est inférieure ou supérieure à 1 % de carbone : alors que la décroissance de Q^{-1} avec la durée de vieillissement à température ambiante est monotone pour les faibles concentrations, une remontée de Q^{-1} se manifeste pour les fortes concentrations après un maintien de 10^3 minutes.

Bibl. p. 110

Pour expliquer leurs résultats, Bertin, Parisot et de Fouquet proposent un mécanisme tenant compte de deux phénomènes :

- aux fortes contraintes, l'épinglage et le désépinglage de type Granato et Lucke
- aux faibles contraintes, des variations de niveau de potentiels lorsque la dislocation s'écarte de sa position d'équilibre (59). La nature du piègeage semble cependant très difficile à préciser.

Aux températures de l'ordre de 130°C, Ma et Ke (60) ont trouvé un pic d'intensité voisine de 10^{-3} . L'importance de ce pic est assez variable suivant les différents alliages. Dans le même domaine de températures, Gaillot, Fantozzi et Gobin (61) observent un épaulement sur des alliages contenant 0,72 % C, 0,26 % Si, 0,75 Mn, alors que, dans les alliages à 0,8 C et 17 Ni, Hoang-Gia-Ky et nous-même (62) obtenons un pic très marqué de 8.10^{-3} intensité. Si l'importance du pic est variable, son caractère irréversible est observé par tous les auteurs. Ke attribue le pic de 130 - 150°C à la perte de cohérence du carbure ϵ .

Entre 200 et 250°C, on observe un pic important ($\sim 2.10^{-2}$) dont la position dépend de la fréquence. Ce pic présente une grande analogie avec le pic d'écrouissage observé dans la ferrite à l'azote ou au carbone. Il est souvent dit pic de Köster ou de Snoek-Köster (63).

Deux types d'interprétation sont avancés :

Köster (64) suppose les interstitiels condensés sur les dislocations et mobiles avec ces dernières. Schoeck (65) suppose au contraire que la source d'anélasticité est due au mouvement des dislocations entre les points d'ancrage formés par les interstitiels ou par des microprécipités, ce qui conduit à une relaxation proportionnelle à λl^2 ; λ est la densité de dislocation l la distance moyenne entre les points d'ancrage. Le modèle de Schoeck permet d'expliquer la diminution du pic après un maintien au-dessus de 300°C par une réduction de l .

Fig. 11

Les différentes études consacrées à ce pic de 250°C se rattachent plus ou moins aux interprétations précédentes (55 à 57).

IV.5.2 Elaboration des échantillons

Dans les études de la martensite par frottement intérieur, un seul paramètre est, à notre connaissance, resté constant : la nature de l'interstitiel. Notre objectif est donc l'élaboration d'échantillons martensitiques fer-azote susceptibles d'être utilisés pour des mesures de frottement intérieur. Comme nous l'avons vu au chapitre I, la mise en solution de l'azote s'effectue en phase gazeuse dans un mélange $\text{NH}_3 - \text{H}_2$. Afin d'obtenir des couches nitrurées suffisamment importantes, nous avons été amené à pratiquer le traitement à une température nettement supérieure à celles des nitrurations habituelles. Finalement, un traitement de 4 heures à 830°C sur des fils de 80 mm de long et de 1,7 mm de diamètre conduit à une couche nitrurée voisine de 300 μm (*figure IV.17*). La nature et la concentration en azote de la couche superficielle sont déterminées par rayons X sur une feuille traitée en même temps que l'échantillon filiforme. Les concentrations en azote sont comprises entre 8 et 9 pour 100 Fe si bien que la température M_s est légèrement au-dessus de la température ambiante.

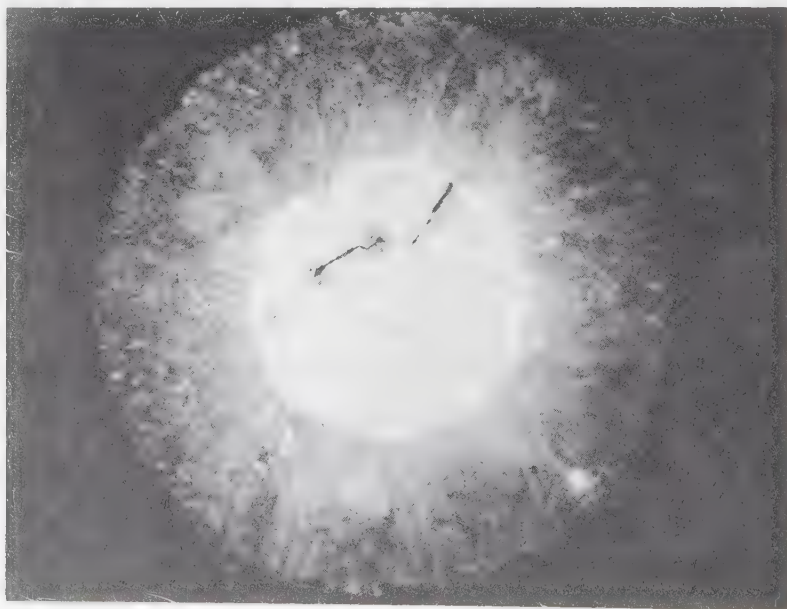


FIGURE IV.17

Section d'un fil nitruré de 1,7 mm de diamètre. La couronne est composée de martensite et d'austénite. Le centre de ferrite.

Pour l'abaisser, il est nécessaire de diminuer la température de traitement. Des échantillons n'ayant que très peu de martensite dans la couche superficielle ont été obtenus à 780°C. Mais la durée des traitements augmente très rapidement. On peut penser que les échantillons obtenus pour lesquels le coeur est ferritique et la couche externe martensitique ne sont pas très bien adaptés à la mesure du frottement intérieur. En fait, le couple de rappel d'un cylindre varie comme la puissance quatrième de son diamètre et c'est essentiellement la couche externe qui "travaille". Dans cette couche plus de 80 % de l'énergie est dissipée. Cependant, pour des études très fines du frottement intérieur, il est certain que la nature composite de nos échantillons peut constituer une source d'erreur qu'il ne faut pas perdre de vue.

IV.5.3 Les résultats obtenus

La première variation de frottement intérieur que nous avons mise en évidence apparaît lors de la descente en température de 20°C à - 196°C. Q^{-1} croît très fortement et de manière saccadée ce qui interdit parfois l'usage du dispositif d'asservissement très sensible dont nous disposons. Une forte déviation de la position de zéro est également enregistrée (figure IV.18).

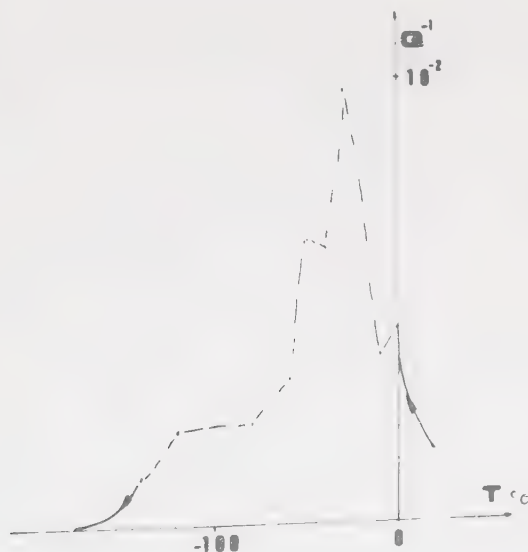


FIGURE IV.18

Variations brutales et discontinues du frottement intérieur Q^{-1} lors de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$.

Le phénomène observé est dû à la transformation martensitique. Il a été particulièrement étudié dans les alliages fer-nickel-chrome par Delorme, Robin et Gobin (69 et 70).

Les échantillons utilisés ne permettent pas d'effectuer d'expériences dilatométriques ce qui les rend assez inadaptés à l'étude de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$ par frottement intérieur puisque pour ces transformations l'importance de Q^{-1} est directement liée à la quantité d'austénite transformée (71). Pour ce genre d'études, nous préférons (72) le cas de la transformation martensitique réversible qui se produit dans Fe_3Pt (73).

Entre la température de l'azote liquide et 390°C , la variation de Q^{-1} avec la température pour une fréquence voisine de 1,1 Hertz est donnée par la figure IV.19.

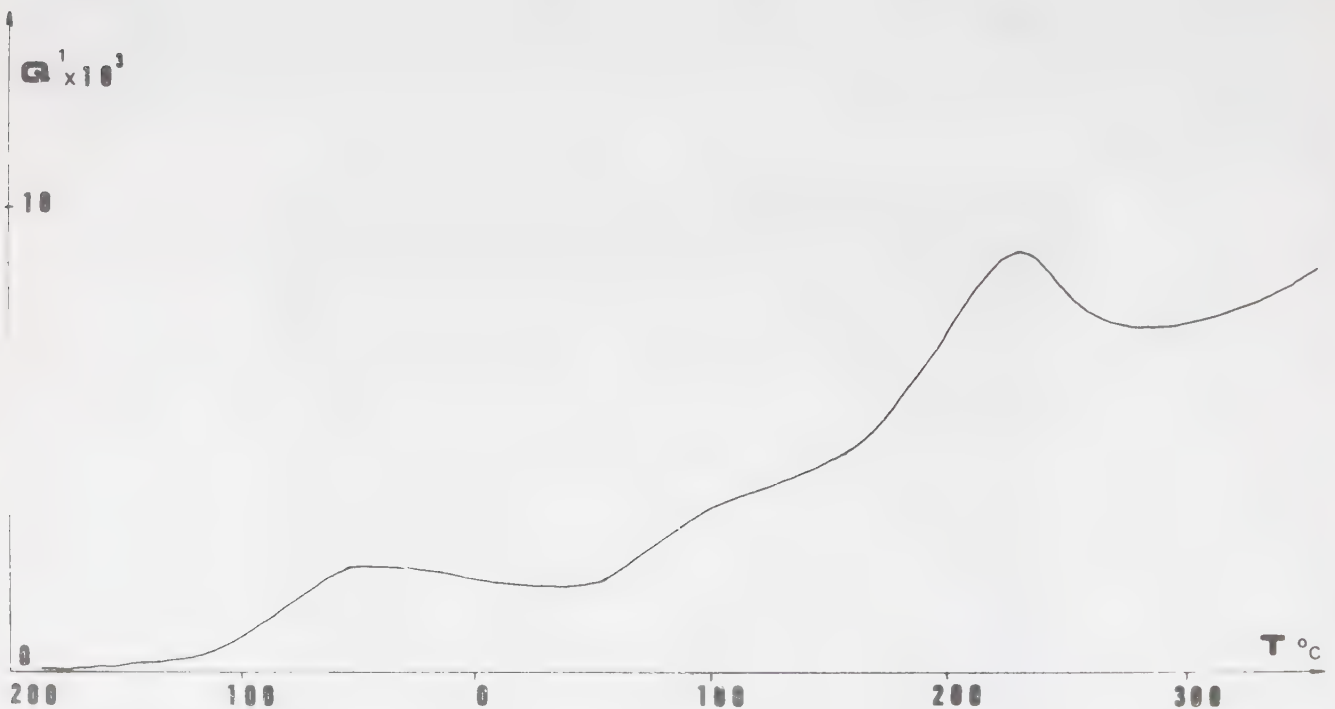


FIGURE IV.19

Variation de Q^{-1} entre -196°C et 390°C pour un alliage Fe-N martensitique.

Nous distinguons trois domaines :

A de -110°C à 45°C

B de 45°C à 150°C

D de 150°C à 280°C

Cette décomposition de la courbe est évidemment arbitraire et ne préjuge en rien des domaines de température attachés aux différents phénomènes physiques responsables du frottement intérieur. En-dessous de -110°C , le niveau de frottement est très faible ($\sim 10^{-4}$) ; il monte ensuite très fortement entre -110°C et -80°C pour atteindre une valeur voisine de $2 \cdot 10^{-3}$ qu'il conserve pratiquement jusqu'à l'autre extrémité du domaine A. Ce niveau est comparable à la hauteur des pics obtenus à basse température par Conophagos, Hyspecka, Plusquellec, Azou et Bastien dans des martensites Fe-Ni-C. Mais le domaine de température est ici considérablement plus étendu. Après une première montée jusqu'à 70°C , on constate entre -80°C et 50°C une diminution du frottement intérieur d'autant plus forte que la température est plus basse (*figure IV.20*). La différence de Q^{-1} entre les deux premières montées successives conduit à un maximum au voisinage de -50°C .

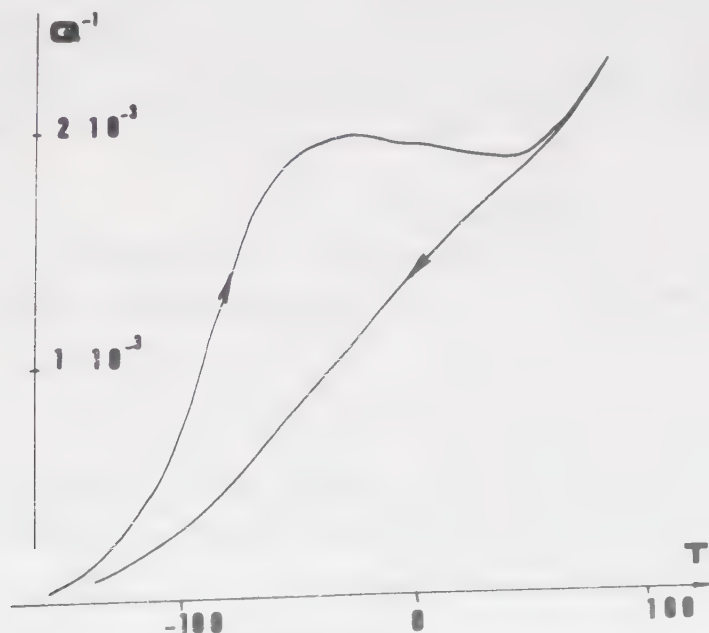


FIGURE IV-20

Frottement intérieur enregistré à la montée et à la descente en température dans le domaine A.

L'étude de l'influence de l'amplitude de la déformation sur la mesure de Q^{-1} n'a pas été faite de façon systématique dans le domaine A. Cependant, nous avons remarqué une augmentation du frottement voisine de 10 % lorsque le cisaillement superficiel passe de 2.10^{-5} à 4.10^{-5} .

Le domaine B est caractérisé par un épaulement très net sur la courbe de montée du frottement intérieur. Si l'on interrompt la montée en température vers 200°C, on constate que cet épaulement a disparu lors de la descente en température et ceci pour des vitesses de montée ou de descente de 100°C/heure (figure IV.21).

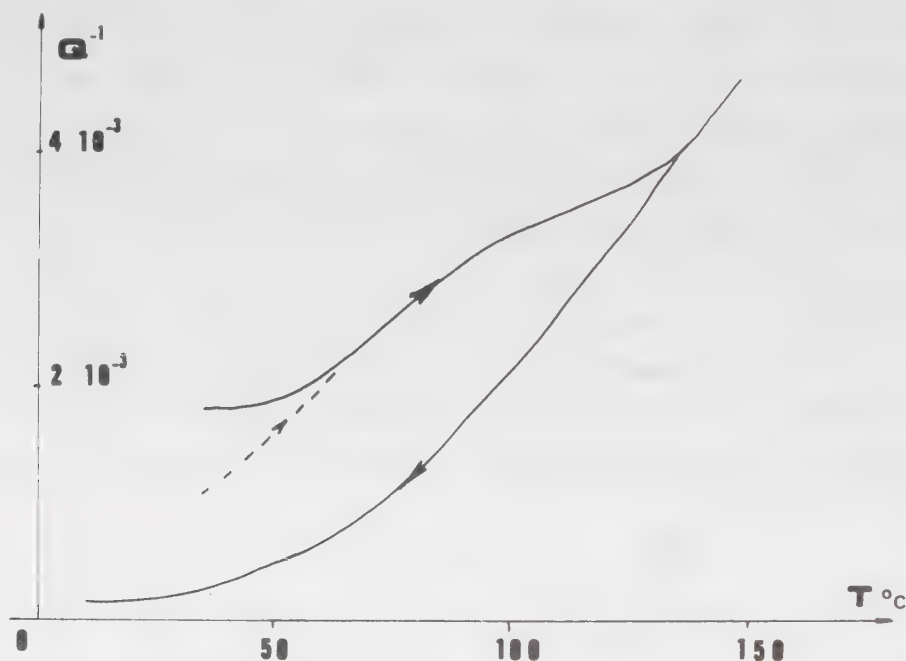


FIGURE IV-21

Frottement intérieur enregistré à la montée et à la descente en température dans le domaine B. La courbe discontinue correspond à un vieillissement de 24 heures de l'échantillon à 50°C.

La différence entre les variations de Q^{-1} à la montée et à la descente en température nous permet de tracer un pic très large entre 0 et 120°C dont le maximum se situe vers 80°C.

Vers 240°C, on constate, dans le domaine C, un maximum de frottement intérieur d'intensité comprise entre 6 et 10.10⁻³ suivant les échantillons. Ce pic se "recuit" et lors d'une descente en température on observe que le pic de 240°C est remplacé par un autre à 210°C (figure IV.22).

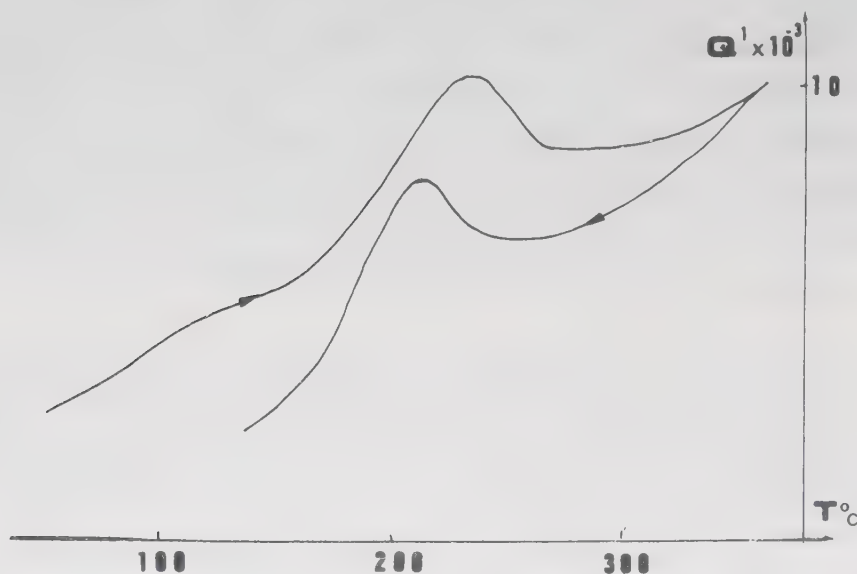


FIGURE IV-22

Frottement intérieur dans le domaine C enregistré à la montée et à la descente en température.

IV.5.4 Discussion

La première remarque que l'on peut formuler concerne la grande analogie que présente la variation du frottement intérieur dans les martensites au carbone et à l'azote. Si cette analogie est relativement prévisible dans les domaines A et C, elle nous semble assez inattendue dans le domaine B. Nous ne discuterons des mécanismes qui sont susceptibles d'intervenir dans le domaine de température voisin de 100°C qu'après avoir examiné les domaines A et C. Dans le

domaine A, les mécanismes responsables du frottement intérieur sont très certainement liés aux phénomènes de piégeage des dislocations par les interstitiels ou à des variations de niveau de potentiel entre deux positions voisines de la dislocation. Il est clair que les mécanismes sont très délicats à analyser et que la nature différente des interactions C-C et N-N mises en évidence par spectrométrie Mössbauer ne semble pas se traduire par d'importantes modifications du frottement intérieur. La température à partir de laquelle commence à se manifester le domaine A est cependant nettement inférieure à la température critique (57) déterminée dans les martensites fer-carbone. L'origine de cette différence n'apparaît pas pour l'instant bien qu'il soit possible que la diffusion de l'azote, plus facile que celle du carbone, soit responsable de ce phénomène.

Des mesures soignées de l'influence de l'amplitude de déformation sur le frottement ainsi que de la variation isotherme de Q^{-1} s'avèrent nécessaires à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans le domaine A.

Si l'analogie entre le pic de la ferrite écrouie et le pic de 250°C dans la martensite est justifiée dans le cas des alliages Fe-C, elle l'est sans doute aussi pour les alliages Fe-N. En effet, le pic d'écrouissage de la ferrite à l'azote, déterminé par Ino et Sugeno (68), se produit à 240°C comme le pic que nous observons dans le domaine C. Au cours des montées en température ultérieures, le pic de Köster disparaît et l'on voit apparaître le pic à 210°C de l'austénite retenue.

Vers 280°C, le frottement croît à nouveau. Cette remontée de Q^{-1} est sans doute liée aux joints de grains comme dans la martensite fer-carbone.

L'épaulement du domaine B nous semble intéressant. Il se produit dans un domaine de température très voisin de celui du pic du carbure ϵ . Mais l'interprétation avancée dans le cas de la martensite fer-carbone, fondée sur la perte de cohérence du précipité, est impossible à transposer au cas présent : les précipités qui apparaissent dans la martensite fer-azote sont cohérents jusqu'à 200°C.

La remarque précédente nous amène à poser la question suivante : l'épaulement B traduit-il bien un phénomène et n'est-il pas la partie basse température du pic de l'austénite ou du pic de Köster ? La forte instabilité à 160°C de l'épaulement, comparée à la stabilité du pic de l'austénite et à celle du pic de Köster vers 300°C permettent de penser que cet épaulement est causé par un mécanisme particulier. A priori, le caractère irréversible de l'épaulement B inspire une interprétation liée de près à la précipitation ou à la préprécipitation. Le caractère cohérent des précipités limite l'interprétation à des différences de constantes élastiques entre la matrice et le précipité ou à des contraintes internes dues au précipité (75).

La différence des constantes élastiques peut être difficilement rendue responsable de l'épaulement B puisque cette différence subsiste après une première montée en température jusqu'à 160°C. Les contraintes internes sont certainement réduites mais cela devrait se traduire par une diminution de période que nous n'avons pas observée, ainsi que par une réduction des largeurs de raies des diffractogrammes de rayons X qui n'est pas très apparente elle non plus.

Dans l'étude par spectrométrie Mössbauer, nous avons toujours considéré que les interstitiels sont tous sur un même sous-réseau z de sites octaédriques. Ceci est justifié par la valeur très voisine de 1 du paramètre d'ordre calculé par Zener (76) et plus récemment par Khachatryan et Shatalov (77). En fait, puisque l'azote diffuse vers la température ambiante, une fraction ϵ des interstitiels n'est pas sur les sites octaédriques de type z.

La diffusion impose en effet un passage par des sites octaédriques de types x ou y et par des sites tétraédriques (19 et 78).

D'après les calculs de Johnson, fondés sur des potentiels d'interaction atomique, l'écart h entre les potentiels relatifs à des positions octaédriques z et x ou y est une fonction croissante de la concentration en interstitiels (19).

Cette différence est de quelques dixièmes d'électron-volt. Comparée à la différence d'énergie voisine de 10^{-4} ev due à la contrainte responsable de l'effet Snoek dans la ferrite, la quantité h est très importante et semble à elle seule expliquer pourquoi le pic de Snoek n'a pas été observé dans la martensite sauf peut être dans des martensites à bas carbone par Speich (79) et (80). En fait, cet argument nous semble insuffisant. En effet, si la martensite n'est pas trop riche en interstitiels, la fraction ϵ voisine de $\exp - \frac{h}{kT}$ peut correspondre à des concentrations en interstitiels égales ou supérieures aux concentrations en interstitiels dans la ferrite (*figure IV.23*). Si les volumes d'activation sont comparables pour la ferrite et la martensite, cela entraîne des flux d'interstitiels de z vers x ou y (ou inversement) comparables à ceux que l'on observe dans la ferrite. A priori donc, une intensité de relaxation sensible, due à une diffusion des interstitiels est possible dans la martensite. Qu'elle n'ait pas été observée est à nos yeux essentiellement lié au fait que la distribution des interstitiels de la martensite brute de trempe n'existe plus à la température à laquelle pourrait apparaître un pic de Snoek c'est-à-dire à une cinquantaine de degrés au-dessus de celui de la ferrite puisque l'énergie d'activation de la diffusion est augmentée d'environ 10 %. Dans la martensite fer-azote, nous avons vu que certaines configurations sont instables et notamment la classe C_{BT} . Lors de la destruction de ces

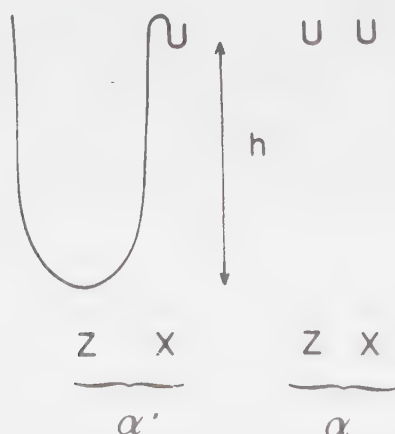


FIGURE IV-23

Explication possible d'une diffusion $O_Z \rightleftharpoons O_X$ dans la martensite. h est la différence d'énergie entre les positions O_Z et O_X ($\sim 0,1$ eV)

configurations, des interstitiels sont libérés et vont diffuser vers des configurations stables. La diffusion de ces interstitiels est sans doute susceptible de donner lieu à un mécanisme de relaxation. Il est cependant certain que l'énergie de diffusion est une fonction de l'environnement de l'interstitiel au voisinage de certains amas, ou zones ordonnées. Il en résulte un spectre étendu de temps de relaxations ce qui étale le phénomène en température.

Expérimentalement, la validité du mécanisme proposé nous semble devoir être confrontée à des mesures de frottement intérieur sur monocristaux. Ces expériences sont peut être irréalisables pour les martensites fer-azote mais ne semblent pas impossibles pour les martensites fer-carbone.

IV.6 - CONCLUSION

La spectrométrie Mössbauer nous a permis de montrer qu'une redistribution des interstitiels se produit dans la martensite fer-azote au voisinage de la température ambiante. Cette mise en ordre des atomes d'azote non détectée par les rayons X précède la formation du nitrure $\text{Fe}_{16}\text{N}_2\alpha''$. Comme α'' , la martensite ordonnée est caractérisée par un environnement du fer ayant un champ interne considérable, supérieur à 400 KOe. Dans cet environnement, le fer subit l'influence de 4 atomes d'azote seconds voisins. Un autre environnement détecté par spectrométrie Mössbauer, correspond à des défauts de stoechiométrie de α'' qui constituent des germes privilégiés du nitrure γ' et permettent d'envisager une précipitation in situ de γ' dans α'' .

Les premiers résultats que nous obtenons par frottement intérieur montrent que les différences entre les mises en ordre des atomes de carbone et des atomes d'azote dans les martensites ne se traduisent pas par de fortes variations de Q^{-1} .

La similitude inattendue qui se manifeste vers 100°C sur les courbes $Q^{-1}(T)$ tracées pour la martensite au carbone et la martensite à l'azote nous a conduit à proposer une dissipation d'énergie liée à la mise en ordre des interstitiels sous l'action de la contrainte.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV ---

- (1) E. HORNBOKEN et R.W. CAHN *Physical Metal. édita par North-Holland*
- (2) H.W. KING et S.G. GLOVER *J.I.S.I. (1959) 193, 123*
- (3) J. PHILIBERT *C.R. Ac. Sc. (1955) 240, 190*
- (4) C. CRUSSARD et J. PHILIBERT *Mém. Sci. Rev. Métal. (1956) 53, 12*
- (5) A. RIVIERE, J. PARIZOT et J. de FOUQUET *à paraître*
- (6) K.H. JACK *J.I.S.I. (1951) 169, 26*
- (7) L.I. LYSAK et B.I. NIKOLIN *Fiz. Metal. Metalloved (1966) 22, 730*
- (8) L.I. LYSAK, YA.N. VOVK et YU. M. POLISHCHUK *Fiz. Metal. Metalloved (1967) 23, 123*
- (9) L.J. LYSAK, YA. N. VOVK, A.G. DRACHINSKAYA et YU.M. POLISHCHUK *Fiz. Metal. Metalloved (1967) 299, 95*
- (10) P.A. FLINN cité par L.M. EPSTEIN *Proc. Symp. Phys. and Nondestructive Test San Antonio Texas, Southwest Research Institute (1963)*
- (11) J.M. GENIN et P.A. FLINN *Phys. Letters, (1966) 22, 392*
- (12) J.M. GENIN et P.A. FLINN *Trans. AIME (1968) 242, 1419*
- (13) M. RON, A. KIDRON, H. SCHECHTER et S. NIEDZWIEDZ *J. Appl. Phys. (1967) 38, 590*
- (14) T. MORIYA, H. INO, F.E. FUJITA et Y. MAEDA *J. Phys. Soc. Japan (1968) 24, 60*
- (15) H. INO, T. MORIYA, F.E. FUJITA, Y. MAEDA, Y. ONO et Y. INOKUTI *J. Phys. Soc. Japan (1968) 25, 88*
- (16) P.M. GIELEN et R. KAPLOW *Acta Met. (1967) 15, 49*
- (17) M. LESOILLE et P.M. GIELEN *Met. Trans. (1972) 3, 2681*
- (18) W.K. CHOO et R. KAPLOW *Acta Met. (1973) 21, 725*
- (19) R.A. JOHNSON *Acta Met. (1965) 13, 1259*
- R.A. JOHNSON *Acta Met. (1967) 15, 513*
- (20) J.M. GENIN *Thèse, Orsay (1970)*
- (21) K.H. JACK *Proc. Roy. Soc. (1951) 208, 216*

- (22) G.R. BOOKER, J. NORBURY et A.L. SUTTON *J.I.S.I. (1957) 187, 205*
- (23) H.F. HALE, D. Mc LEAN *J.I.S.I. (1963) 201, 337*
- (24) M.P. USIKOV et A.G. KHACHATURYAN *Fiz. Metal. Metalloved (1970) 30, 614*
- (25) F. FAUDOT, J. BIGOT et S. TALBOT-BESNARD *Com. Journées Autom. Métal. (1972)*
- (26) H. MICHEL *Communication privée*
- (27) T. BELL et D. BROUGH *Met. Sci. Journal (1970) 4, 171*
- (28) B.S. LEMENT et M. COHEN *Acta Met. (1956) 4, 469*
- (29) M.V. BELOUS, Yu N. MOSKALENKO et V.G. PERMYAKOV *Fiz. Metal. Metalloved (1969) 28, 894*
- (30) J. FOCT et J.M. GENIN *C.R. Ac. Sc. (1970) 270, 1563*
- (31) K.H. JACK *Proc. Roy. Soc. (1951), 208, 200*
- (32) T. ZEMCIK *Phys. Letters (1966) 24, 148*
- (33) J. FOCT et JM. GENIN *Phys. Stat. Sol. (1973) sous presse*
- (34) M.B. STEARNS et SS. WILSON *Phys. Rev. Letters (1964) 13, 313*
- (35) M.B. STEARNS *Phys. Rev. (1966) 147, 439*
- (36) T.A. KAPLAN *Phys. Rev. Letters (1965) 14, 499*
- (37) A. MICHEL *Phénomènes magnétiques et structure (1966) Masson*
- (38) H. BERNAS, I.A. CAMPBELL et R. FRUCHART *J. Phys. Chem. Solids (1967) 28, 17*
- (39) V.J. ISOTOV et L.M. UTEVSKY *Fiz. Metal. Metalloved (1968) 25, 98*
- (40) A.G. KHACHATURYAN et T.A. ONISIMOVA *Fiz. Metal Metalloved (1968) 26, 12*
- (41) G.V. KURDJUMOV et A.G. KHACHATURYAN *Met. Trans. (1972) 3, 1069*
- (42) A. SIMON *Thèse, Nancy (1972)*
- (43) G. METAUER *Thèse, Nancy (1972)*
- (44) M. OKA et C.M. WAYMAN *Trans. ASM (1969) 62, 370*
- (45) G. METAUER, J.M. SCHISSLER et J. FOCT *Etude en cours*
- (46) B. SCHMITT et J. FOCT *Etude en cours*
- (47) H. MICHEL et J. FOCT *Etude en cours*
- (48) P.G. WINCHELL et M. COHEN *Trans. ASM (1962) 55, 347*
- (49) W.S. OWEN, E.A. WILSON et T. BELL *High strength materials édité par V.F. Zacklay chez Wiley (1965)*
- (50) A.W. COCHARDT, G. SCHOEK et H. WIEDERSICH *Acta Met. (1955) 3, 533*

- (51) Y.T. CHOU et J.C.M. LI *Conférence Chemical interaction (1970) 105*
- (52) D. KALISH et E.M. ROBERTS *Met. Trans (1971) 2, 2783*
- (53) C.E. BEAULIEU, A. DUBE et G. LETENDRE *Trans. AIME (1960) 218, 558*
- (54) H. MARQUIS, A. DUBE et G. LETENDRE *Mém. Sci. Rev. Mét. (1962)*
- (55) V.I. SARRAK et S.O. SUVOROVA *Fiz. Metal. metalloved (1968) 26, 147*
- (56) Y. BERTIN *Thèse, Poitiers, (1971)*
- (57) Y. BERTIN, J. PARISOT et J. de FOUQUET *Scripta Met. (à paraître)*
- (58) A. GRANATO et K. LUCKE *J. Appl. Phys. (1956) 27, 583*
- (59) W.P. MASON *J. Acoust. Soc. Am. (1955) 27, 648*
- (60) Y.L. MA et T.S. KE *Scientia Sinica (1966) 15, 153*
- (61) P. GAILLOT, G. FANTOZZI et P.F. GOBIN *A paraître*
- (62) HOANG-GIA-KY et J. FOCT *A paraître*
- (63) A.S. NOWICK et B.S. BERRY *Anelastic relaxation in crystalline solids (1972) Academic Press*
- (64) W. KOSTER, L. BANGERT et R. HAHN *Arch. Eisenhüttenw. (1954) 25, 569*
- (65) G. SCHOECK *Acta Met. (1963) 11, 617*
- (66) T. MURA, I. TAMURA et J.O. BRIT-TAIN *J. Appl. Phys. (1961) 32, 92*
- (67) J. Mc GRATH et R. RAWLINGS *Acta Met. (1966) 14, 1*
- (68) H. INO et T. SUGENO *Acta Met. (1967) 15, 1197*
- (69) J.F. DELORME, M. ROBIN et P. GOBIN *Mém. Sci. Rev. Mét. (1969) 46, 125*
- (70) J.F. DELORME *Thèse, Lyon (1971)*
- (71) P.F. GOBIN *Colloque sur les "Effets d'anélasivité dus aux défauts et aux transformations de phase dans les solides" (1971) Journal de Physique 32, 65*
- (72) M. FOOS, C. FRANTZ et J. FOCT *Etude en cours*
- (73) G. HERBEUVAL, C. FRANTZ et M. GANTOIS *A paraître*
- (74) E. CONOPHAGOS, L. HYSPECKA, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN *C.R. Ac. Sc. (1972) 274, 35*
- (75) G. SCHOECK *Phys. Stat. Sol. (1969) 32, 651*

- (76) C. ZENER
Trans. AIME (1946) 167, 550
- (77) A.G. KHACHATURYAN et G.A. SHATALOV
Fiz. Metal. metalloved (1971) 32, 5
- (78) A.A. SMIRNOV
Fiz. Metal. metalloved (1969) 28, 28
- (79) G.R. SPEICH
Trans. AIME (1969) 245, 2553
- (80) G.R. SPEICH et W.C. LESLIE
Met. Trans. (1972) 3, 1043

CHAPITRE V

ETUDE DES DISTRIBUTIONS D'INTERSTITIELS DANS LES SOLUTIONS SOLIDES FER-AZOTE HEXAGONALES. ECHANGES ELECTRONIQUES DANS LES NITRURES ϵ ET ζ .

Bien que le domaine de solubilité de la solution solide hexagonale soit très étendu, la plupart des travaux qui ont été consacrés aux nitrures ϵ correspondent à des concentrations comprises entre 33N et 50N pour 100 Fe (de Fe_3N à Fe_2N). Moins par souci d'originalité qu'à cause de l'intérêt réel que présente la solution solide ϵ relativement diluée, nous avons surtout orienté notre étude vers les concentrations voisines de 20 et 25N pour 100 Fe (Fe_5N à Fe_4N). Nous montrerons que la spectrométrie Mössbauer permet d'obtenir de précieux renseignements sur la distribution des interstitiels ainsi que sur les propriétés magnétiques.

Après avoir envisagé un mécanisme de précipitation de γ' dans ϵ , nous terminerons par une étude des paramètres hyperfins obtenus pour les différentes concentrations en azote de ϵ et pour le nitrure $\text{Fe}_2\text{N}\zeta$.

V.1 - Structures des nitrures ϵ et ζ .

La structure du nitrure hexagonal $\text{Fe}_3\text{N}\epsilon$ et celle du nitrure pseudo-hexagonal $\text{Fe}_2\text{N}\zeta$ ont été déterminées par rayons X. Dans la solution solide ϵ le

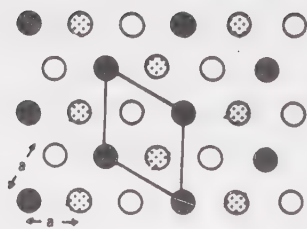
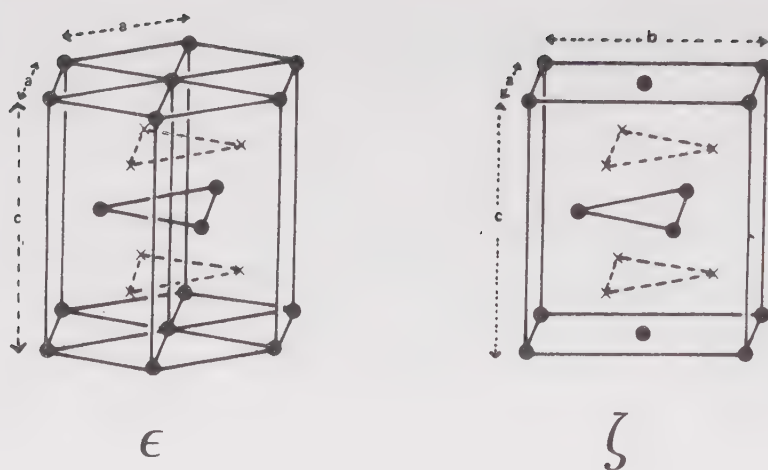


FIGURE V-1

A) Structures des solutions solides ϵ et ζ proposées par JACK;

B) Projections des positions des atomes d'azote sur le plan (001).

- ⊗ occupés dans $\text{Fe}_3\text{N}\epsilon$ et $\text{Fe}_2\text{N}\zeta$
- occupé seulement dans $\text{Fe}_2\text{N}\zeta$

sous-réseau des atomes de fer est pratiquement hexagonal compact. Le rapport $\frac{c_{\epsilon}}{a_{\epsilon}}$ décroît de 1,63 à 1,60 lorsque la concentration en azote passe de 25 à 50 N pour 100 Fe. Le sous-réseau des sites interstitiels octaédriques est hexagonal, de paramètres a_{ϵ} et $\frac{1}{2} c_{\epsilon}$. L'observation de raies de surstructure par rayons X a permis à Hendricks et Kesting (1) de proposer une distribution ordonnée des atomes d'azote dans $Fe_3N\epsilon$. A la suite des travaux de Jack (2 et 3) la structure de $Fe_3N\epsilon$ dessinée sur la figure V.1 a été définitivement admise. Cette structure se caractérise d'abord par l'impossibilité pour l'azote d'occuper deux positions adjacentes suivant l'axe c car la distance $\frac{c_{\epsilon}}{2}$ qui sépare ces deux positions est trop faible ($\sim 2,2 \text{ \AA}$).

Ensuite, dans les plans de base, deux atomes d'azote sont toujours éloignés l'un de l'autre d'une distance supérieure à a_{ϵ} ($\sim 2,7 \text{ \AA}$). Jack (3) a montré que lorsque la concentration atteint 50N pour 100 Fe, la symétrie n'est plus hexagonale mais orthorhombique. La structure de $Fe_2N\zeta$ est représentée figure V.1.

V.2 - Distributions d'interstitiels dans la solution solide ϵ aux concentrations voisines de 20 et 25N pour 100 Fe.

Au-dessus de 680°C , le domaine de stabilité du nitrure ϵ s'étend vers des teneurs relativement faibles en interstitiels, voisines ou inférieures à 25 atomes d'azote pour 100 atomes de fer (3 et 4). Pour de telles concentrations, la diffraction des rayons X ne fournit que peu d'informations sur la distribution des interstitiels. C'est la raison principale qui nous pousse à étudier ces solutions solides par spectrométrie Mössbauer (5).

V.2.1 Conditions de préparation des échantillons

Bien que l'existence de la solution solide ϵ de concentration en azote inférieure à celle de $Fe_4N\gamma'$ soit tout à fait conforme au diagramme (Annexe I), ces nitrures sont difficiles à préparer surtout à l'état pulvérulent.

La faible épaisseur (25 μm) des échantillons permet de conserver la structure hexagonale par une trempe énergétique. Nous préférons cette technique à celle qui est généralement utilisée et qui consiste à ajouter du manganèse.

Nitruré à 750°C dans un mélange ammoniac (0,25 bar)-hydrogène (0,75 bar) l'alliage que nous étudions plus particulièrement a une teneur en azote voisine de 5,5 % en poids, très inférieure à celle de Fe_3N . Les diffractogrammes de rayons X obtenus avec la radiation K_α du cobalt montrent que l'échantillon a bien une structure hexagonale de paramètres $a = 2,65 \text{ \AA}$ et $c = 4,325 \text{ \AA}$. L'extrapolation vers les faibles teneurs en azote des mesures effectuées par Jack (3) sur des alliages de structure hexagonale entre Fe_3N et $(\text{Fe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15})_4\text{N}$ conduit à une concentration de 22,5 atomes d'azote pour 100 atomes de fer.

V.2.2 Dépouillement des spectres

Le spectre effectué à température ambiante présente un aspect comparable à ceux des spectres obtenus en présence de distributions de paramètres hyperfins. Le chevauchement des pics est fortement réduit lorsque l'échantillon est à la température de l'azote liquide (*figure V.2*). Le spectre est alors composé de deux ensembles de pics très larges correspondant à deux types d'environnements I et II. Avant tout dépouillement numérique, on constate que les champs H_I et H_{II} voisins de 300 et 220 KOe sont comparables aux estimations de Eickel et Pitsch dans $\text{Fe}_{3,2}\text{N}$ (6).

Lorsque les paramètres hyperfins relatifs à un environnement sont bien définis, les pics Mössbauer ont un profil de Lorentz. Aussi l'ajustement numérique consiste-t-il généralement à déterminer un ensemble cohérent de courbes de Lorentz statistiquement identique au spectre expérimental. Dans le cas des spectres étudiés ici, toutes les tentatives de dépouillement fondées sur des lorentziennes échouent. En outre, la largeur des pics est plus de quatre fois supérieure à la largeur naturelle déterminée par la durée de vie de la transition nucléaire. Les environnements I et II correspondent à deux familles de distributions

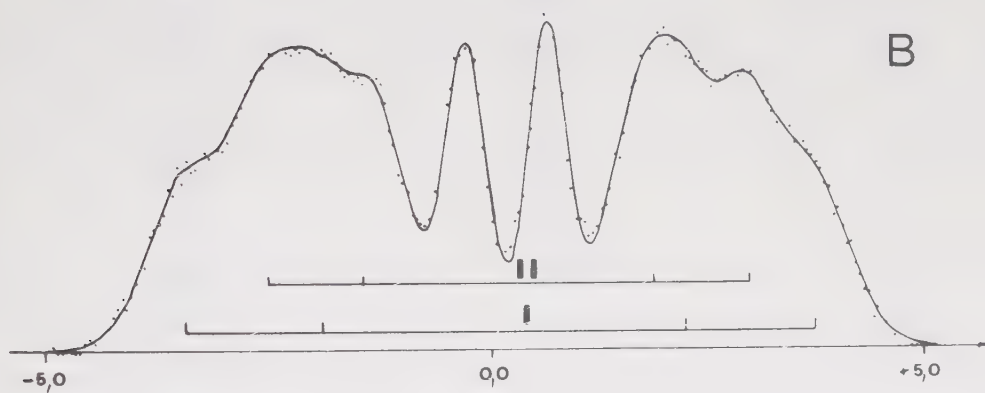
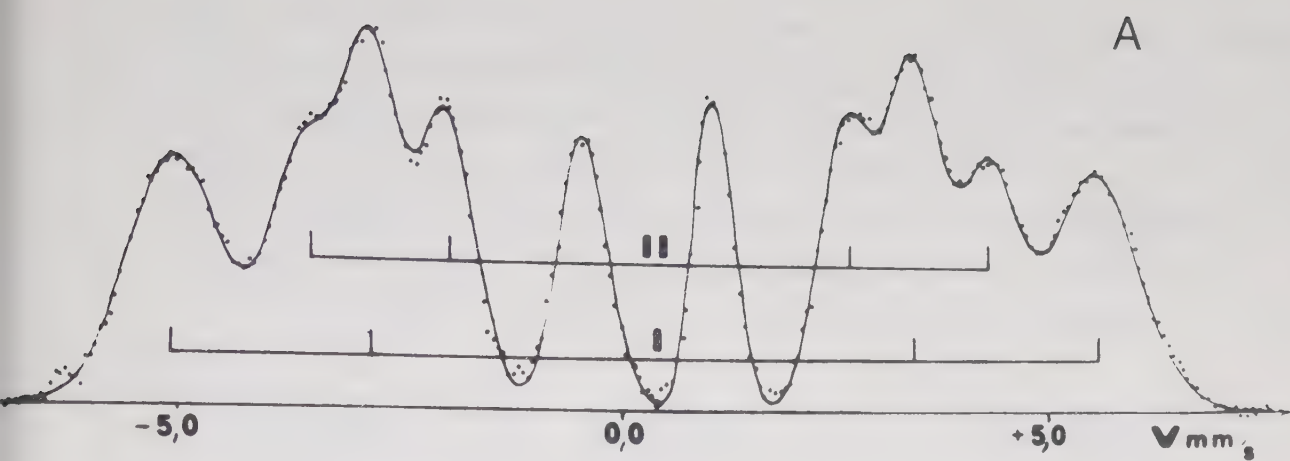


FIGURE V-2

Spectres de Fe_4Ne effectués à la température de l'azote liquide (A) et à la température ambiante (B).

de paramètres hyperfins que nous avons pu assimiler à des gaussiennes suffisamment larges pour que les profils des pics soient pratiquement de Gauss. Nous avons alors donné une forme gaussienne aux pics calculés grâce au programme mis au point par Le Caer (7) qui impose l'égalité des amplitudes et des largeurs des pics symétriques ; ceci conduit à un ajustement correct représenté sur la figure. Les positions, largeurs et amplitudes des pics 1, 2, 5 et 6 relatifs aux sites I et II sont les suivantes :

	<u>Position mm/s</u>	<u>Amplitude</u>	<u>Largeur mm/s</u>
I {	- 4,46	0,024	1,35
	- 2,52	0,035	0,83
	-	-	-
	3,11	0,035	0,83
	5,07	0,024	1,35
II {	- 3,21	0,024	0,88
	- 2,37	0,029	0,80
	-	-	-
	2,38	0,029	0,80
	3,92	0,024	0,88

Les paramètres hyperfins moyens qui s'en déduisent, champ, déplacement isomérique et effet quadrupolaire sont respectivement :

Pour le site I

$$H_1 = 298,1 \pm 1,5 \text{ KOe} \qquad \delta_1 = 0,29 \pm 0,03 \text{ mm/s} \qquad \epsilon_1 = 0,00 \pm 0,03 \text{ mm/s}$$

Pour le site II

$$H_2 = 221,8 \pm 0,8 \text{ KOe} \qquad \delta_2 = 0,34 \pm 0,01 \text{ mm/s} \qquad \epsilon_2 = 0,02 \pm 0,01 \text{ mm/s}$$

L'origine des vitesses est toujours choisie au centre du spectre du fer α .

A la lumière des résultats obtenus à la température de l'azote liquide, nous avons réussi à dépouiller le spectre effectué à la température ambiante. Les positions des pics extrêmes et moyens sont les suivantes :

Pour I - 3,43 ; - 1,94 ; + 2,26 et + 3,79 mm/s

Pour -II - 2,52 ; - 1,30 ; + 1,74 et + 2,95 mm/s

Les largeurs de ces pics comprises entre 0,86 et 1,20 mm/s n'ont, pas plus que les amplitudes, une grande signification compte-tenu de l'imprécision entraînée par le chevauchement des pics.

Les paramètres hyperfins sont, à la température ambiante :

$$H_I = 225 \pm 3 \text{ KOe} \quad \delta_I = 0,17 \pm 0,04 \text{ mm/s} \quad \epsilon_I = 0,00 \pm 0,04 \text{ mm/s}$$

$$H_{II} = 168 \pm 3 \text{ KOe} \quad \delta_{II} = 0,21 \pm 0,04 \text{ mm/s} \quad \epsilon_{II} = 0,00 \pm 0,04 \text{ mm/s}$$

On constate que la forte diminution des champs hyperfins s'accompagne d'une diminution sensible des déplacements isomériques à l'effet Doppler du second ordre. Ces résultats nous ont conduit à effectuer un spectre (*figure V.3*) au-dessus du point de Curie. A 140°C, la levée de dégénérescence par le champ magnétique disparaît. Nous estimons que la température de Curie est voisine de 130°C.

Le spectre peut se décomposer en deux Lorentziennes aussi bien qu'en deux Gaussiennes centrées sur les vitesses - 0,08 et + 0,28 mm/s. Les largeurs sont comprises entre 0,40 et 0,42 mm/s. Nous n'avons pas réussi à individualiser les deux environnements à cause des largeurs importantes correspondant à des fluctuations sur les paramètres δ et EQ et à cause de la réduction de δ_1 et δ_2 . La dissymétrie du doublet montre cependant que δ_1 et δ_2 ne sont pas rigoureusement égaux. Les valeurs moyennes des déplacements isomériques et des effets quadrupolaires sont: $\overline{\delta}_{I,II} = 0,10 \text{ mm/s}$, $\overline{EQ}_{I,II} = 0,36 \text{ mm/s}$.

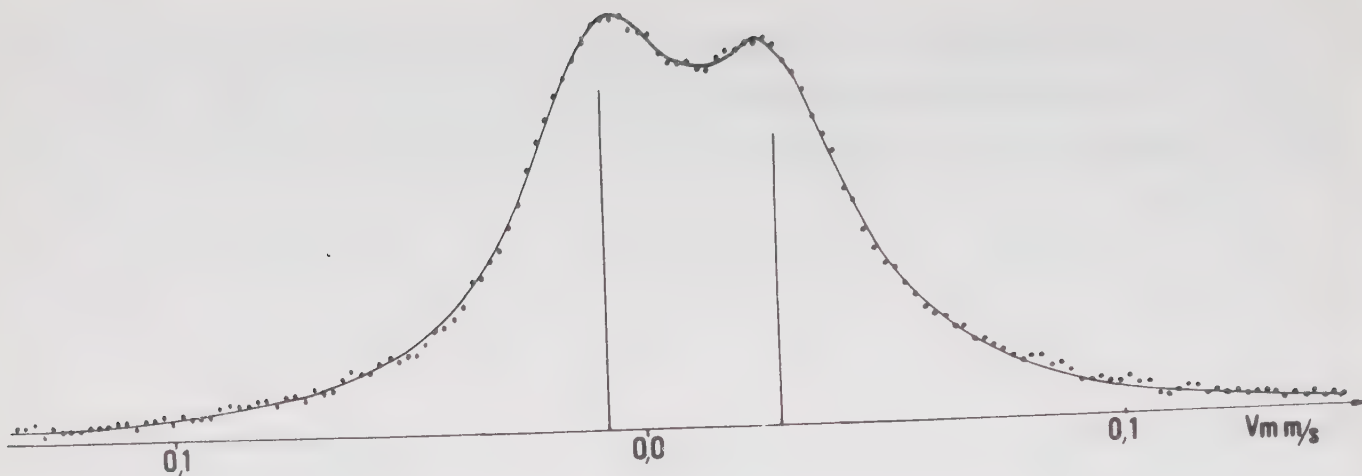


FIGURE V-3

Spectre de Fe₄N effectué à la température de 140  C.

V.2.3 Résultats concernant les propriétés magnétiques de Fe₄N.

Bridelle (8) a montré que le point de Curie de la solution solide ϵ est une fonction décroissante de la concentration entre 33 et 50th N pour 100 Fe. La température de Curie vaut entre 294  C et - 170  C. Nos résultats montrent que pour les faibles concentrations, le point de Curie T_c diminue ce qui indique un maximum de T_c vers 33N pour 100 Fe c'est-à-dire pour Fe₃N (*figure V.4*).

Nous pensons que ce résultat est dû à deux phénomènes antagonistes :

- augmentation de l'interaction ferromagnétique lorsqu'avec la concentration en azote les distances fer-fer augmentent ;
- diminution du moment magnétique porté par le fer lorsque le nombre d'atomes d'azote voisins s'accroît.

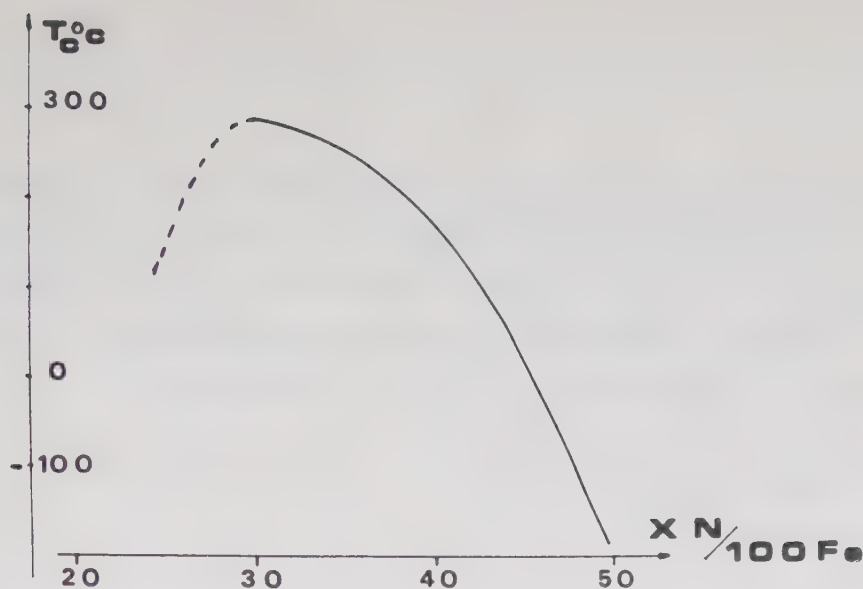


FIGURE V-4

Variation de la température de Curie avec la composition. Les résultats concernant les compositions supérieures à Fe_3N sont dus à BRIDELLE.

Il est probable également que le degré d'ordre, plus ou moins élevé selon la température d'élaboration des nitrures, ait une influence sur T_c .

La deuxième remarque que nous pouvons faire sur les propriétés magnétiques de Fe_4N concerne le moment moyen $\bar{\mu}$. Nous avons vu (Chapitre III) que la proportionnalité entre le champ interne moyen $\bar{H}$ et $\bar{\mu}$ établie par Bernas, Campbell et Fruchart (9) semble vérifiée pour les nitrures. La comparaison de $\bar{H}_{\gamma'} = 250 \text{ KOe}$ au champ moyen mesuré ici $\bar{H}_{\text{Fe}_4\text{N}} = 260 \text{ KOe}$ montre que le moment magnétique de Fe_4N est voisin de $2,3 \mu_B$ valeur légèrement supérieure à celle de γ' .

Finalement, la spectrométrie Mössbauer nous permet de déterminer la direction d'aimantation facile.

L'aire des pics extrêmes comparable à l'aire des pics moyens indique une orientation du champ interne dans le polycristal qui n'est pas distribuée au hasard et se trouve en moyenne normale aux rayons γ . Les diffractogrammes de rayons X confirment l'existence d'une texture très marquée. Les intensités des raies 100 et 002 sont proportionnelles à 10 et 2 alors que, dans le cas d'orientation au hasard, elles seraient proportionnelles à 20 et 25. L'affaiblissement de la réflexion 002 correspond à une plus grande probabilité pour l'axe c de se trouver dans le plan de l'échantillon plutôt que dans la direction perpendiculaire. En effet, le montage utilisé n'autorise la réflexion sélective que sur des plans réticulaires pratiquement parallèles au plan de l'échantillon. Pour un matériau de structure hexagonale, la direction d'aimantation facile est, sauf dans des cas rares (10), parallèle ou perpendiculaire à l'axe c. Nous pouvons conclure au parallélisme de ces deux directions dans le nitrure étudié.

V.2.4 Distribution des interstitiels dans Fe_4N

Avant de vérifier, à partir des abondances relatives, que l'environnement I correspond aux atomes de fer qui ont un seul azote premier voisin, et II l'environnement à ceux qui ont deux interstitiels premiers voisins, nous constatons que la diminution du champ de 298 à 222 KOe et l'augmentation du déplacement isomérique peuvent s'interpréter par une augmentation de la densité d'électrons 3d lorsque le nombre d'interstitiels voisins s'accroît. Nous reviendrons sur les paramètres hyperfins (paragraphe V.4).

Dans le réseau hexagonal compact formé par les atomes de fer, les atomes d'azote se placent sur des sites octaédriques dont la moitié ne peut pas être occupée par suite de la faible distance (2,2 Å) qui sépare deux sites plus proches voisins. Dans une répartition aléatoire des interstitiels sur les sites disponibles, les probabilités pour un atome de fer d'avoir 0, 1, 2 ou 3 premiers voisins interstitiels seraient respectivement de 0,195 - 0,423 - 0,307 ou 0,074 pour la concentration étudiée. La présence de seulement deux classes d'environnement indique une distribution ordonnée des interstitiels.

L'ordre observé dans $\text{Fe}_{100-x}\text{N}_x$ qui interdit à un atome de fer d'avoir 0 ou 3 atomes d'azote premiers voisins impose aux densités d'environnements I et II, d_1 et d_2 de varier linéairement avec x . Le nombre de coordination de l'azote en site octaédrique impose en effet $(100 d_1) + 2(100 d_2) = 6 x$ en plus de $d_1 + d_2 = 1$ ce qui conduit à :

$$d_1 = 2 - \frac{6x}{100} \quad \text{et} \quad d_2 = \frac{6x}{100} - 1.$$

Le rapport des abondances relatives des environnements I et II fourni par le dépouillement numérique, 1,59 mesuré sur les pics extrêmes et 1,29 sur les pics moyens, conduit pour x à des valeurs de 23,10 et 24 comparables à la valeur de 22,5 déduite de la mesure des paramètres.

Nous sommes amené à imaginer un remplissage qui élimine pour les atomes de fer aussi bien la possibilité de n'avoir aucun voisin azote que celle d'en avoir trois. Les conditions peuvent être remplies entre 16,6 et 33,3N pour 100 Fe c'est-à-dire entre Fe_6N et Fe_3N .

Pour Fe_3N ϵ , les positions des atomes d'azote déterminées par Jack (3) conviennent. Ces atomes se répartissent alors sur deux sous-réseaux hexagonaux simples de paramètres a_ϵ et c_ϵ déduits l'un de l'autre par une translation $\vec{a}_\epsilon + \frac{1}{2} \vec{c}_\epsilon$. Quelles seraient alors les positions des atomes d'azote dans le nitrure Fe_6N dont l'existence est d'ailleurs hypothétique ? Il suffit apparemment de considérer qu'un seul des deux sous-réseaux de Fe_3N est occupé. En fait, dans les remplissages précédents, tous les atomes de fer ont le même environnement : même nombre et même position relative pour les premiers, deuxièmes, troisièmes voisins. Et l'on ne voit pas alors comment expliquer la dispersion des paramètres hyperfins que nous observons. Nous sommes alors amené à penser que la cote des interstitiels prend de façon pratiquement aléatoire la valeur 0 ou $\frac{c}{2}$ (*figure V.5*).

En autorisant alors, à la différence de la structure établie pour Fe_3N , la possibilité d'une dispersion des configurations de seconds voisins,

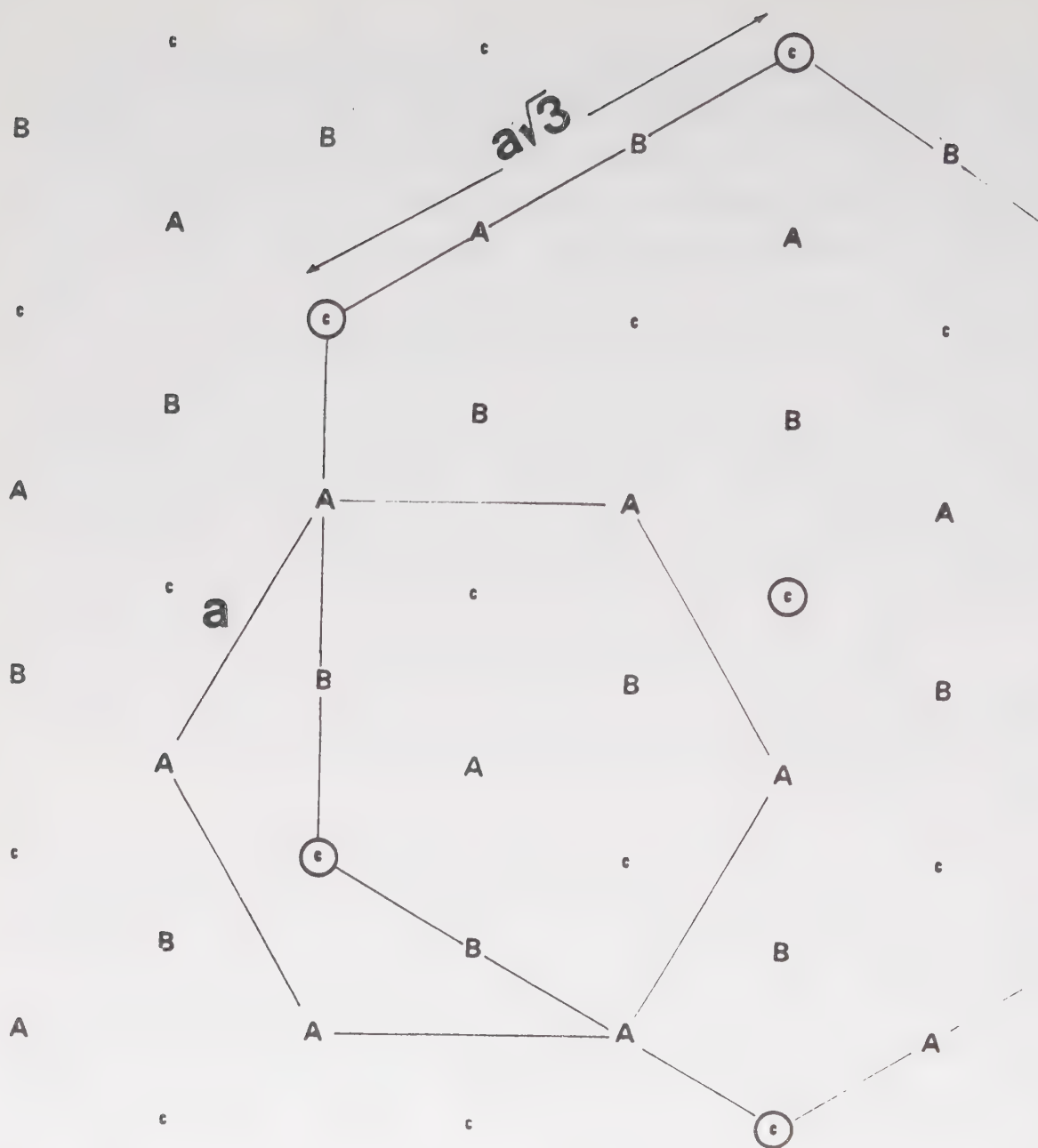


FIGURE V-5

Structure possible de Fe_6N ordonné (vue suivant l'axe c)

$\left. \begin{array}{l} \text{A cote } 0 \\ \text{B cote } 1/2 \end{array} \right\} \text{ FER}$

c site octaédrique de cote $1/4$ et $3/4$

$\bigcirc \text{c}$ site effectivement occupé par l'azote
 $(1/4 \text{ ou } 3/4)$

Fe_6N qui n'a pas été obtenu expérimentalement, correspond à une composition limite dans laquelle tout atome de fer a un premier voisin interstitiel et un seul.

auxquelles sont sensibles les paramètres hyperfins, ce mode de remplissage est compatible avec la largeur importante des pics Mössbauer.

Dans le nitrure Fe_4N étudié, les atomes d'azote se répartissent alors sur deux sous-réseaux analogues à ceux qui sont occupés dans Fe_6N . La possibilité, pour un interstitiel, d'être à l'une ou l'autre des deux cotes et cela, pratiquement au hasard, détruit l'ordre suivant l'axe c. Par contre, la projection des positions occupées sur le plan de base conserve la symétrie hexagonale comme le prouvent les taches de surstructure d'une coupe 001 observée par diffraction électronique.

Par rapport à Fe_3N , le caractère moins ordonné que nous avons trouvé dans Fe_4N est évidemment lié à la composition mais aussi à la température élevée à laquelle nous obtenons ce nitrure. En conclusion, la spectrométrie Mössbauer apporte ici deux éléments importants à la détermination complète de la structure : abondance relative des environnements traduisant l'écart à une répartition au hasard ; largeur des pics mesurant l'écart à une distribution parfaitement ordonnée.

V.3 - Autre configuration et réarrangements en-dessous de 200°C

Nous venons de voir que l'étude de Fe_4N conduit à proposer une structure pour un nitrure Fe_6N . Pour obtenir une solution solide ϵ aussi peu concentrée, il est nécessaire d'effectuer la mise en solution au-dessus de 800°C. Par des traitements de ce type nous obtenons une solution solide (~ 20 N pour 100 Fe) désordonnée que nous étudions ici avant d'examiner comment évoluent ces solutions solides en-dessous de 200°C.

V.3.1 Solution solide Fe_5N désordonnée

Un traitement de nitruration à 810°C nous fournit un alliage ϵ de paramètres $a = 2,62 \text{ \AA}$ et $c = 4,31 \text{ \AA}$ qui pourrait correspondre à une concentration

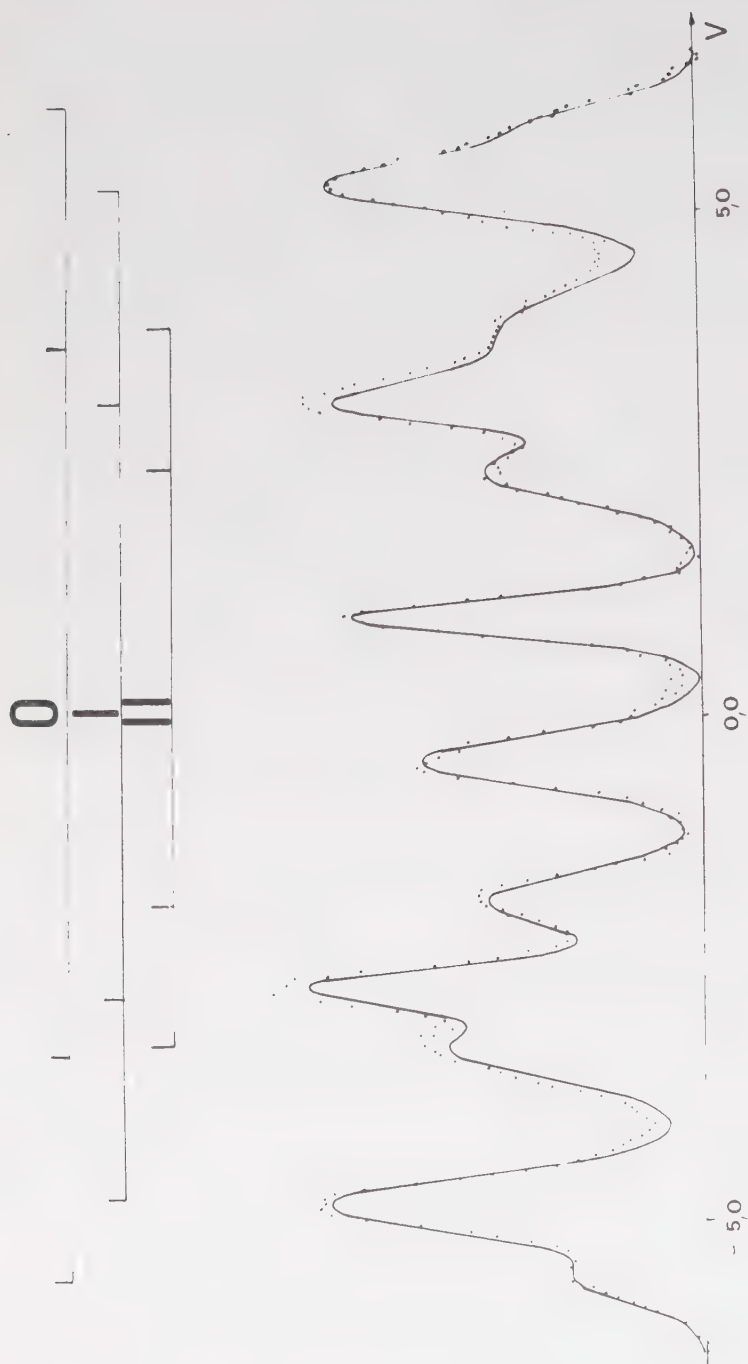


FIGURE V-6

Spectre effectué à la température de l'azote liquide sur un échantillon Fe_5Ni_5 dans l'état brut de trempe.

voisine de 20N pour 100 Fe c'est-à-dire Fe_5N . Le spectre, effectué à la température de l'azote liquide sur cet alliage est composé de trois familles de pics correspondant à 3 types d'environnements 0, I et II (*figure V.6*). Comme au paragraphe précédent, l'environnement I est caractérisé par la présence d'un premier voisin interstitiel et II par deux premiers voisins interstitiels. L'environnement 0 par contre n'a jamais été observé. Il correspond aux atomes de fer qui n'ont aucun atome d'azote premier voisin. Le dépouillement sur ordinateur s'effectue avec des profils gaussiens. La largeur des pics est comprise entre 0,59 et 1,22 mm/s.

Malgré son caractère imparfait, l'ajustement numérique permet de vérifier à partir des densités relatives la validité des définitions choisies pour les environnements 0, I et II. Les paramètres hyperfins obtenus sont les suivants :

$$\begin{array}{lll} \text{H}_0 = 365 \pm 5 \text{ KOe} & \delta_0 = 0,14 \pm 0,08 \text{ mm/s} & \epsilon_0 = 0,07 \pm 0,08 \text{ mm/s} \\ \text{H}_I = 318 \pm 3 \text{ KOe} & \delta_I = 0,28 \pm 0,04 \text{ mm/s} & \epsilon_I = 0,00 \pm 0,04 \text{ mm/s} \\ \text{H}_{II} = 223 \pm 6 \text{ KOe} & \delta_{II} = 0,37 \pm 0,06 \text{ mm/s} & \epsilon_{II} = 0,02 \pm 0,06 \text{ mm/s} \end{array}$$

Nous constatons que le champ interne H_I est sensiblement plus important que dans Fe_4N alors que les autres paramètres hyperfins ont conservé des valeurs très voisines. Les paramètres hyperfins seront plus amplement discutés au paragraphe V.4.

Nous constatons que dans le nitrure Fe_5N obtenu à haute température, la distribution des interstitiels se rapproche d'une distribution au hasard. Ceci est lié à la température d'élaboration. Un maintien de 24 heures à 190°C ordonne la distribution des interstitiels. Le spectre obtenu après ce traitement ne présente plus les pics caractéristiques de l'environnement 0 : le spectre prend la même allure que celui de Fe_4N (*figure V.2*).

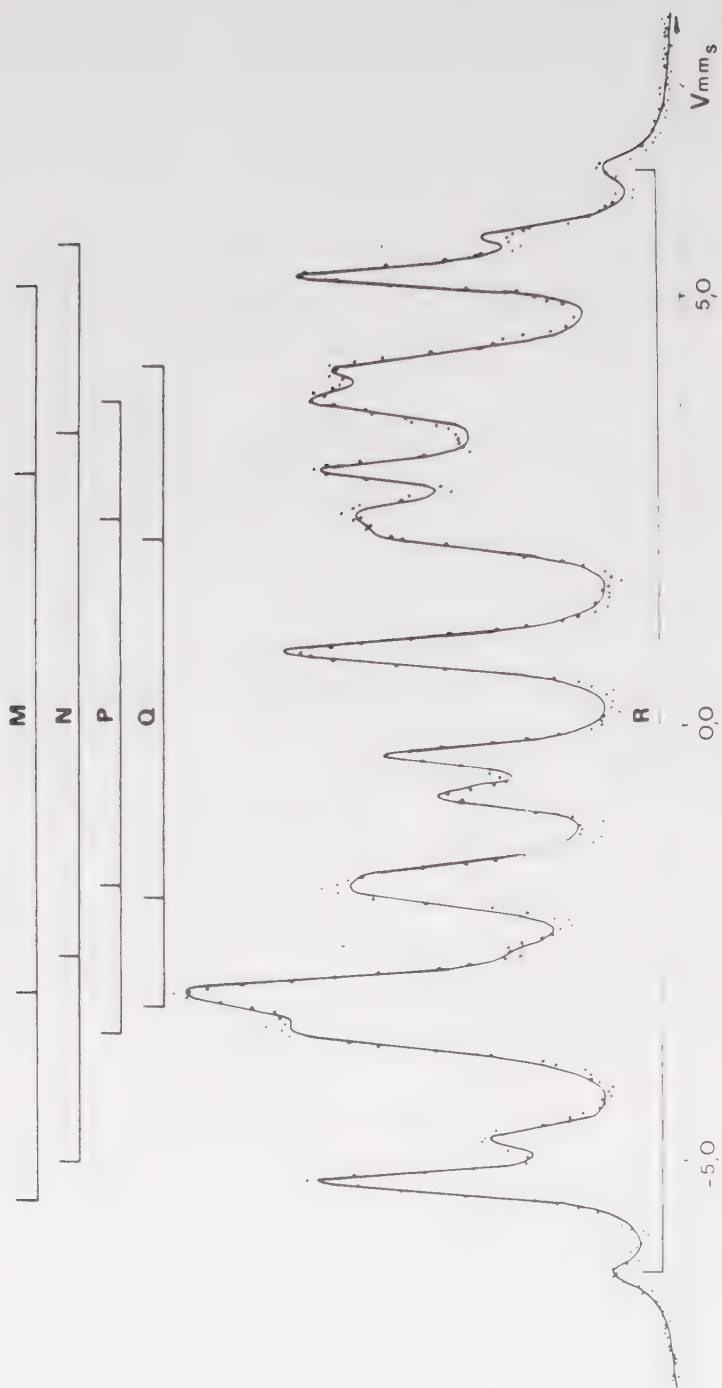


FIGURE V-7

Spectre effectué sur Fe_4Ne après un maintien de 7 jours à $160^\circ C$.

V.3.2 Transformation $\epsilon \rightarrow \gamma'$

Pour une concentration de 25N pour 100 Fe, l'alliage fer-azote stable est le nitrure $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$. Un revenu du nitrure $\epsilon \text{ Fe}_4\text{N}$ doit donc conduire à γ' . Nous cherchons quelles transformations d'ordre peuvent précéder la précipitation de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$. L'échantillon $\text{Fe}_4\text{N}\epsilon$ est maintenu une semaine à 160°C. Après ce traitement, le spectre effectué à la température ambiante présente un aspect assez compliqué caractérisé par la présence d'une bonne trentaine de pics (*figure V.7*). Nous avons pu déterminer les pics moyens et extrêmes de 4 environnements M, N, P, Q et les deux pics externes d'un cinquième R. Les paramètres hyperfins de ces 5 environnements sont les suivants :

$H_M = 329 \pm 3 \text{ KOe}$	$\delta_M = 0,01 \pm 0,02 \text{ mm/s}$	$\epsilon_M = 0,00 \pm 0,02 \text{ mm/s}$
$H_N = 326 \pm 5 \text{ KOe}$	$\delta_N = 0,45 \pm 0,10 \text{ mm/s}$	$\epsilon_N = 0,04 \pm 0,10 \text{ mm/s}$
$H_P = 229 \pm 3 \text{ KOe}$	$\delta_P = 0,27 \pm 0,03 \text{ mm/s}$	$\epsilon_P = -0,14 \pm 0,03 \text{ mm/s}$
$H_Q = 230 \pm 5 \text{ KOe}$	$\delta_Q = 0,33 \pm 0,05 \text{ mm/s}$	$\epsilon_Q = 0,17 \pm 0,05 \text{ mm/s}$
$H_R = 402 \text{ KOe}$	$\delta_R \sim 0,10 \text{ mm/s}$	si $\epsilon_R = 0$

Examinons à quoi peuvent correspondre les environnements M, N, P, Q, R. Pour cela, nous nous appuyons sur les valeurs des paramètres hyperfins. Manifestement M correspond au fer α . N peut correspondre au site I de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ ou B de $\text{Fe}_{16}\text{N}_2\alpha''$. P et Q peuvent correspondre à des environnements de ϵ transformé ou à l'environnement II de γ' . Malgré sa faible importance statistique, l'environnement R est à nos yeux le plus remarquable par la valeur très élevée de son champ interne qui l'apparente à l'environnement A'' rencontré dans $\text{Fe}_{16}\text{N}_2\alpha''$.

Deux solutions nous semblent possibles :

- R est identique à A'' ce qui traduirait la présence de la phase α'' et tendrait à démontrer que ce nitrure est bien une étape de la formation de γ'

- Q correspond à un environnement d'un nitrure inconnu que nous baptisons ϵ' .

Nous ne sommes pas encore en mesure de répondre à la question précédente. Nous pensons cependant que la deuxième solution est assez vraisemblable : en effet nous n'avons pas mis en évidence de phase α'' par microscopie électronique. En outre, l'augmentation du paramètre a_ϵ permet aux plans de base de ϵ' d'être très proches des plans $\{111\}$ de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ puisque l'on observe :

$$\frac{a_{\gamma'} \sqrt{2}}{2} = a_{\epsilon'}$$

Nous pensons que la phase ϵ' , si elle existe, est hexagonale ou pseudo-hexagonale, de faible rapport $\frac{c}{a}$. La distribution des atomes d'azote pourrait s'effectuer sur deux sous-réseaux hexagonaux de paramètres $2a$ et c .

Comme I dans γ' , l'environnement R serait alors caractérisé par l'absence de premiers voisins interstitiels. L'égalité $H_R/H_{\text{Fe}} = \sqrt{\frac{12}{8}}$ est très remarquable. Cette relation est tout à fait conforme avec la loi empirique établie par Both, Trumpy et Djega-Mariadassou (11) qui relie H au nombre de coordinations fer-fer. Le champ H_R serait alors caractéristique du fer hexagonal ferromagnétique.

V.4 - Paramètres hyperfins des nitrures ϵ et ζ

Les résultats de spectrométrie Mössbauer que nous présentons ici souffrent de n'avoir pas été effectués à très basse température (4°K). Les spectres sont, de ce fait, souvent obtenus à des températures trop proches du point de Curie pour que la détermination des paramètres hyperfins soit parfaitement satisfaisante. En outre, le recouvrement des pics n'a pas permis d'effectuer une analyse très poussée de la distribution des interstitiels sur les sites disponibles.

V.4.1 Les environnements rencontrés dans les solutions solides ε et ζ .

Autour d'un atome de fer il y a six positions interstitielles octaédriques disposées aux sommets d'un prisme dont la base est un triangle équilatéral de côté a_c . L'impossibilité pour deux atomes d'azote d'occuper deux positions situées à la verticale l'une de l'autre parallèlement à l'axe c n'autorise l'occupation que de 3 sites. Un atome de fer peut donc avoir 0, 1, 2 ou 3 premiers voisins azote. Il a donc quatre types d'environnements pour lesquels nous avons dessiné la position des premiers voisins interstitiels (*figure V.8*).

V.4.2 Spectres Mössbauer d'alliages de concentrations comprises entre 30 et 50 N pour 100 Fe

Au voisinage de la composition Fe_3N , le spectre présente six pics correspondant à un champ de 246 KOe et un déplacement isomérique de 0,23 mm/s. Jamais nous n'avons obtenu le nitrure Fe_3N sans écart à la stoechiométrie. Suivant que la concentration est inférieure ou supérieure à 33N pour 100 Fe nous observons des épaulements vers l'extérieur ou vers l'intérieur du spectre. Le spectre de Fe_3N correspond essentiellement à l'environnement II. La largeur des pics (0,80 mm/s) est attribuée à l'existence de deux types d'environnements II (V.4.1) et surtout à la température d'élaboration élevée (550°C).

Pour une concentration de 40N pour 100 Fe, le spectre effectué à la température de l'azote liquide présente deux familles de pics (*figure V.9*). Ces deux familles correspondent aux deux environnements II et III, dont les paramètres hyperfins sont les suivants :

$$\begin{array}{lll} H_{II} = 243 \pm 3 \text{ KOe} & \delta_{II} = 0,45 \pm 5 \text{ mm/s} & \varepsilon_{II} = -0,03 \pm 0,05 \text{ mm/s} \\ H_{III} = 85 \pm 5 \text{ KOe} & \delta_{III} = 0,45 \pm 6 \text{ mm/s si} & \varepsilon_{III} = 0 \end{array}$$

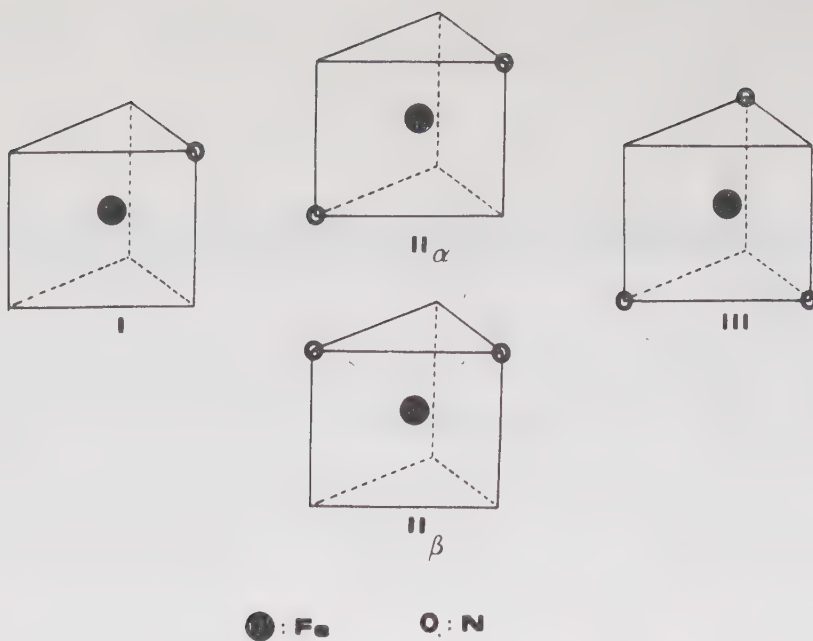


FIGURE V-8

Les différents environnements remontés dans les phases ϵ et ζ

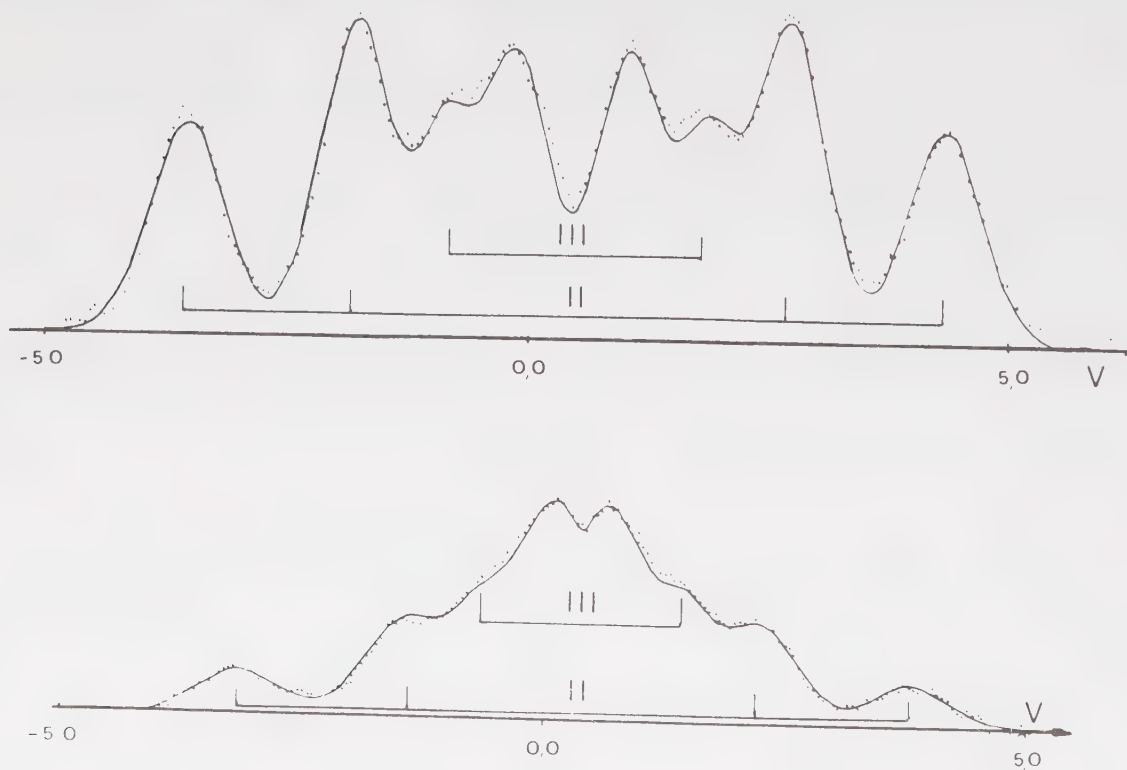


FIGURE V-9

*Spectres effectués à la température de l'azote liquide
sur $Fe_{100}^{N_{40}}$ et $Fe_{100}^{N_{45}}$*

A plus forte concentration, 45 N pour 100 Fe, on retrouve sur le spectre effectué à 77°K, les deux environnements précédents (*figure V.9*) :

$$H_{II} = 208 \pm 10 \text{ KOe} \quad \delta_{II} = 0,47 \pm 0,10 \text{ mm/s} \quad \varepsilon_{II} = -0,04 \pm 0,10 \text{ mm/s}$$

$$H_{III} = 57 \pm 6 \text{ KOe} \quad \delta_{III} = 0,50 \pm 0,06 \text{ mm/s} \quad \varepsilon_{III} = 0,01 \pm 0,06 \text{ mm/s}$$

La différence entre les valeurs des champs internes est essentiellement due à la variation de la température de Curie qui passe de 100°C environ à - 20°C. A température ambiante, la solution solide à 45 N pour 100 Fe est paramagnétique. Le spectre est alors un doublet dissymétrique qui conduit à :

$$\delta_{II} = 0,32 \pm 0,05 \text{ mm/s} \quad \text{et} \quad \delta_{III} = 0,44 \pm 0,02 \text{ mm/s}$$

Pour le nitrure ζ la température de l'azote liquide n'est pas assez basse pour faire apparaître une levée de dégénérescence par le champ magnétique (*figure V.10*). Le doublet parfaitement symétrique correspond à un seul environnement : III_{ζ} .

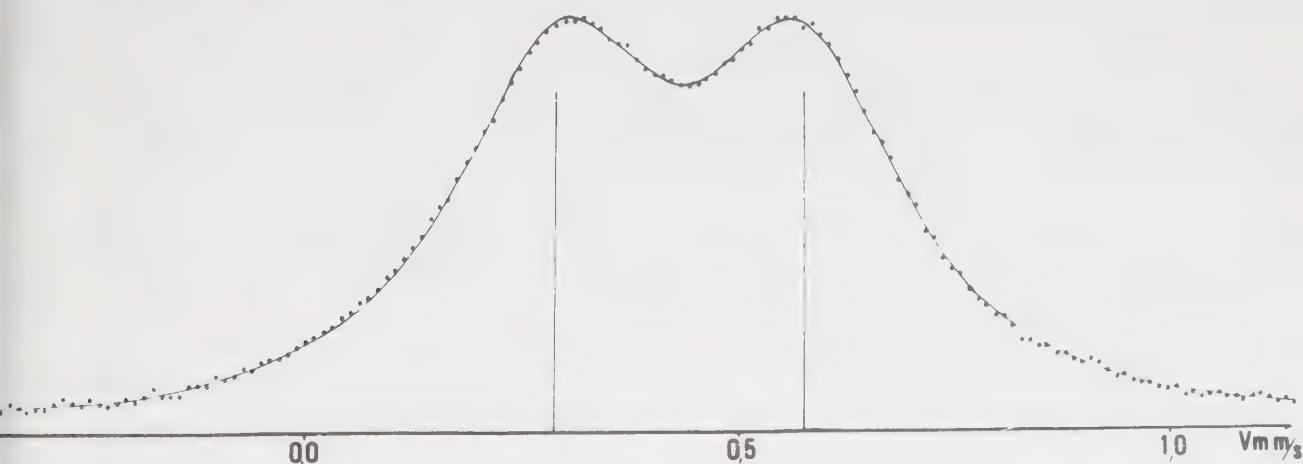


FIGURE V-10
Spectre de Fe_2N_{ζ}

Le caractère très ordonné de la solution solide est cohérent avec la faible largeur des pics : 0,28 mm/s. Ces pics sont à nouveau de profil lorentzien. Les paramètres obtenus sont les suivants :

$$\delta_{\zeta} = 0,435 \pm 0,01 \text{ mm/s} \quad \text{et} \quad \Delta EQ_{\zeta} = 0,28 \pm 0,01 \text{ mm/s}$$

V.4.3 Discussion

Quelles sont les structures électroniques des phases ϵ et ζ ? Avant de tenter de répondre à cette question nous allons examiner les réponses qui ont déjà été proposées.

A partir de la mesure des intensités de diffraction électronique, Nagakura et Tanehashi (12) proposent $(\text{Fe}^{+3/2})_2 \text{N}^{-3}$ pour $\text{Fe}_2\text{N}\epsilon$ et $(\text{Fe}^{+3/4})_2 \text{N}^{-3/2}$ pour $\text{Fe}_2\text{N}\zeta$. Comme pour $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ la diffraction des électrons conduit à attribuer à l'azote un caractère accepteur. Nous pensons que les doutes que nous avons émis sur ce type d'interprétation lors de la discussion de la structure électronique de Fe_4N sont à nouveau fondés.

Aux fortes concentrations, vers 50 N pour 100 Fe, Chabanel, Janot et Motte (13) pensent que la configuration électronique passe de $3d^9 4s$ pour $\text{Fe}_2\text{N}\epsilon$ à $3d^{9,5} 4s$ pour $\text{Fe}_2\text{N}\zeta$. A nos yeux les variations très faibles constatées entre δ_{III} et δ_{ζ} ne justifient pas les deux configurations proposées, bien qu'elles permettent d'expliquer la forte chute de l'aimantation à saturation constatée par Wold, Arnott et Menyuk (14).

Dans leur étude de $\text{Fe}_{3,2}\text{N}\epsilon$ par spectrométrie Mössbauer et par mesures magnétiques, Eickel et Pitsch (6) ont proposé pour les environnements I et II une interprétation fondée sur le caractère donneur de l'azote. Ils attribuent alors au fer de type I une charge négative de 0,5 électron et au fer de type II une charge négative de 1 électron. Qualitativement, les conclusions de Eickel et Pitsch (6) nous semblent satisfaire l'augmentation continue du déplacement isomérique lorsque le nombre d'atomes d'azote voisins augmente et que le champ interne diminue. Dans une première approche, on considère qu'un atome d'azote

cède ses électrons périphériques, c'est-à-dire $\frac{1}{2}$ électron à chacun des atomes de fer situés aux sommets de l'octaèdre. Les configurations relatives à I, II et III seraient $3d^{7,5}4s$, $3d^8 4s$ et $3d^{8,5}4s$.

En fait ces configurations sont très grossières et souffrent toutes les critiques émises par Bernas, Campbell et Fruchart à l'égard d'un modèle de donneur trop ionique.

Nous pensons que l'atome de fer ressent fortement l'effet des seconds voisins azote comme en témoignent aussi bien les distributions de paramètres hyperfins que l'augmentation de δ_{II} qui de 20N à 45N pour 100 Fe passe de 0,34 à 0,45 mm/s. Cet effet de second voisin rend les paramètres hyperfins très sensibles à l'ordre à moyenne et longue distances, ce qui explique les variations d'intensité d'aimantation très faibles au voisinage de $Fe_3N\epsilon$ et la chute de 1 μb à 0,2 μb au voisinage de $Fe_2N\zeta$ (13).

Nous avons remarqué que l'effet quadrupolaire ϵ est pratiquement toujours nul. Ceci est en accord avec la direction d'aimantation [001] que nous avons déterminée. En effet, bien que le gradient de champ électrique ne soit pas axial, il est très vraisemblable que la direction suivant laquelle il est le plus fort relie l'atome de fer à l'un des atomes d'azote voisins ce qui rend très faible la quantité $1-3 \cos^2\theta$.

V.5 - Conclusions

L'étude précédente a montré que plusieurs types de distribution d'interstitiels existent dans les solutions solides ϵ . Les paramètres hyperfins ne dépendent pas uniquement des premiers voisins interstitiels mais aussi des seconds et peut-être des troisièmes voisins. Ce fait entraîne des modifications des structures électroniques et des caractéristiques magnétiques du fer suivant l'ordre. Ce résultat nous conduit à entreprendre l'étude de l'influence de la distribution des interstitiels sur les propriétés magnétiques macroscopiques (15).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- | | |
|--|---|
| (1) S.B. HENDRICKS et P.B. KOSTING | <i>Z. Kryst.</i> (1930) 74, 511 |
| (2) K.H. JACK | <i>Proc. Roy. Soc.</i> (1948) A 195, 34 |
| (3) K.H. JACK | <i>Acta Cryst.</i> (1952) 5, 404 |
| (4) V.G. PARANJPE, M. COHEN,
M.B. BEVER et C.F. FLOE | <i>Trans. AIME</i> (1950) 188, 261 |
| (5) J. FOCT | <i>C.R. Ac. Sc.</i> (1973) 273, 21 |
| (6) K.H. EICKEL et W. PITSCHE | <i>Phys. Stat. Sol.</i> (1970) 39, 121 |
| (7) G. LE CAER | <i>A paraître</i> |
| (8) R. BRIDELLE | <i>Ann. Chim.</i> (1955) 10, 824 |
| (9) H. BERNAS, I.A. CAMPBELL et
R. FRUCHART | <i>J. Phys. Chem. Solids</i> (1967) 28, 17 |
| (10) A. HERPIN | <i>Théorie du magnétisme</i> (1968) Presses Univ. |
| (11) E. BOTH, G. TRUMPY et
C. DJEGA-MARIADASSOU | <i>Proc. Conf. Appl. Möss. Effect Tihany</i>
(1969) Akademiai-Kiado Budapest |
| (12) S. NAGAKURA et K. TANEHASHI | <i>J. Phys. Soc. of Japan</i> (1968) 25, 840 |
| (13) M. CHABANEL, C. JANOT et J.P. MOTTE | <i>C.R. Ac. Sc.</i> (1968) 266, 419 |
| (14) A. WOLD, R.J. ARNOTT et N. MENYUK | <i>J. Phys. Chem.</i> (1961) 65, 1068 |
| (15) M. PICARD, F. JEANNOT, J. FOCT | <i>Etude en cours</i> |

C O N C L U S I O N S

Dans les solutions solides fer-azote que nous avons étudiées qu'elles soient austénitiques, martensitiques ou hexagonales, l'interaction azote-azote présente toujours un caractère répulsif. Ce couplage est à l'origine de caractéristiques bien spécifiques. En particulier, la mise en ordre des interstitiels ne s'effectue pas seulement à courte distance mais aussi à longue distance. Elle entraîne une réduction du caractère métastable de certaines solutions solides relativement diluées comme α'' .

Aux plus hautes concentrations ou en présence de défauts de stoechiométrie, la répulsion entre interstitiels est équilibrée par la formation de véritables "liaisons" fer-azote dues à un échange électronique lié au caractère donneur de l'interstitiel.

Des configurations qui tiennent leur stabilité des échanges d'électrons nous permettent de proposer un mécanisme de germination de γ' qui rétablit la possibilité d'une précipitation in situ de γ' dans α'' proposée par Jack.

Le domaine de solubilité relatif à la solution solide hexagonale est très étendu. Si pour les fortes concentrations (Fe_3N , Fe_2N) les rayons X ont permis de déterminer l'arrangement des sites interstitiels occupés, pour les faibles concentrations au contraire, ce problème n'a pas été abordé. Pour Fe_4N hexagonal, que nous avons réussi à préparer, la spectrométrie Mössbauer nous a permis de préciser la distribution des interstitiels sur les sites disponibles.

Dans tout le domaine étudié, les caractéristiques des champs hyperfins sont remarquables mais leur étude devra être effectuée au voisinage de

4°K et éventuellement sous champ magnétique externe. Notre attention est également retenue par les champs hyperfins très importants, supérieurs à 400 KOe, qui sont dus à l'action, à longue distance, de l'azote. Cette propriété mérite à nos yeux une étude magnétique plus approfondie. Le rôle des éléments de substitution dans les phénomènes d'ordre, dans les propriétés magnétiques, dans les caractéristiques techniques des couches nitrurées, trace également un axe de recherche très attrayant et cela non seulement dans le domaine des pérovskites mais également dans celui des solutions solides hexagonales.

Nous terminerons par des considérations plus philosophiques sur l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales. Ces différentes techniques apportent sur les matériaux étudiés des ensembles d'informations dont les intersections sont plus ou moins importantes. Dans le cas de l'austénite, le recouvrement des résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer, par frottement intérieur et même par microscopie électronique permet de conclure à l'existence de complexes azote-azote responsables d'un pic de relaxation anélastique. Il est probable que cette convergence se traduirait également si une relaxation se manifestait dans les solutions solides hexagonales.

Pour les martensites, le frottement intérieur est sensible à des phénomènes tels que les interactions dislocations-interstitiels, dislocations-préprécipités et dislocations-précipités que la spectrométrie Mössbauer ignore. Le domaine de recouvrement s'en trouve réduit.

Si l'utilisation de plusieurs techniques s'impose par la complémentarité des points de vue qu'elles fournissent, la transposition des conclusions tirées de l'une des méthodes aux résultats obtenus par d'autres ne peut s'effectuer cependant qu'avec prudence.

ANNEXE I

Le diagramme fer-azote

Le diagramme fer-azote est établi en présence d'une phase gazeuse $\text{NH}_3\text{-H}_2$. En dehors de cette atmosphère, les alliages fer-azote sont métastables.

Le diagramme fer-azote est caractérisé par deux eutectoïdes à 590°C et 650°C.

Les solutions solides fer-azote

L'austénite γ

Les atomes de fer forment un réseau cubique à faces centrées. A partir des résultats de Paranjpe et collaborateurs (2) et de Jack (3), Bell et Owen (4) relie le paramètre a_γ à la concentration en azote suivant :

$$a_\gamma = 3,564 + 0,0077 X_n \text{ (Å)}$$

L'étude des intensités de rayons X diffractés a permis à Jack de montrer que l'azote occupe des sites octaédriques de façon pratiquement aléatoire.

Le nitrure γ'

Sa composition correspond à Fe_4N . Sa structure est de type perovskite.

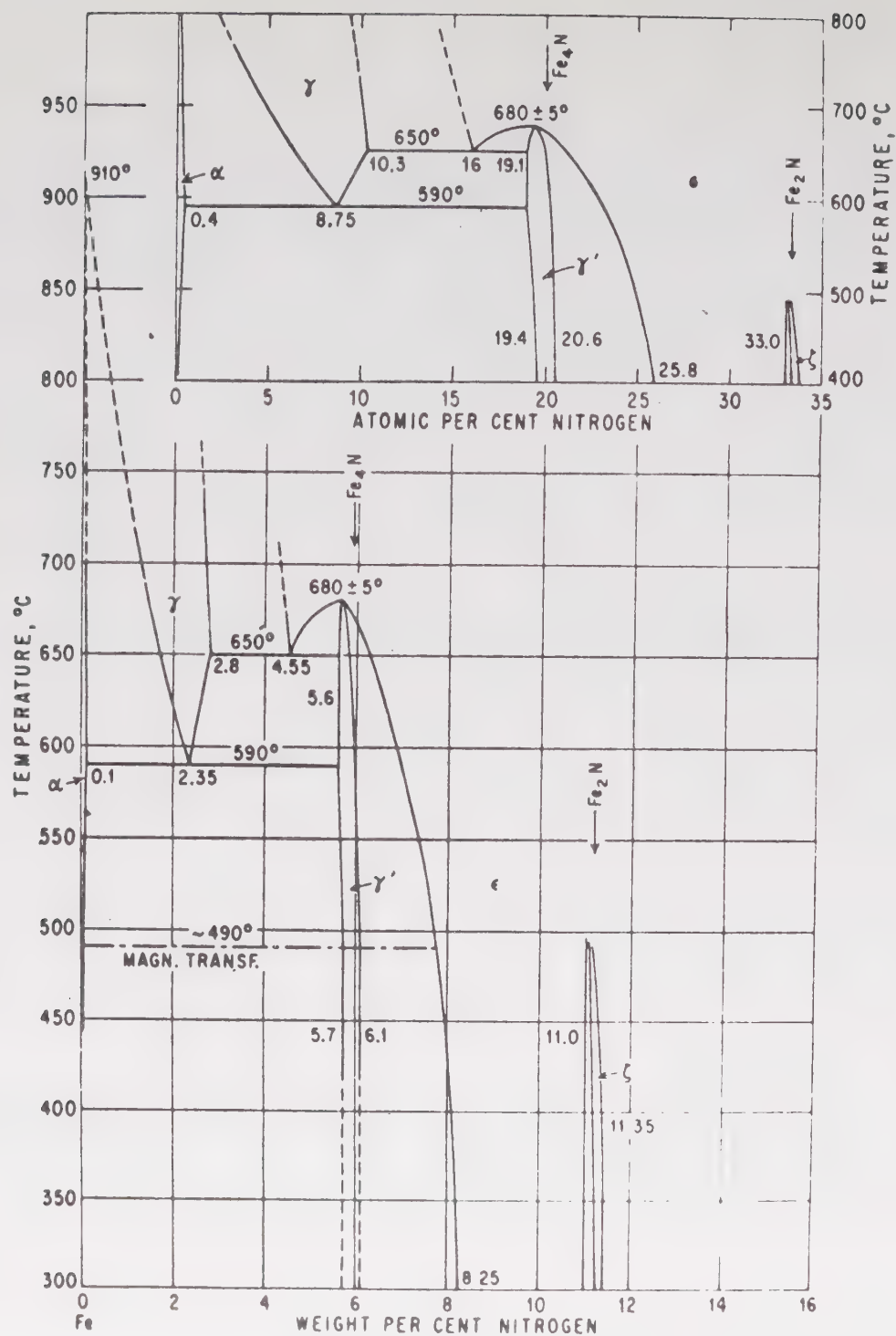


Diagramme Fe Azote (1)

Les nitrures ϵ et ζ .

Le domaine de solubilité de la phase ϵ est très étendu, environ de 20 à 50 N pour 100 Fe.

Les atomes de fer forment un réseau hexagonal pratiquement compact et les atomes d'azote occupent des sites octaédriques. Jack a montré que le groupe spatial est $D_3^1 - C_{312}$ pour $Fe_3N\epsilon$ (5). A la composition limite 50 N pour 100 Fe, la symétrie hexagonale est diminuée et l'on obtient le nitrure $Fe_2N\zeta$ orthorhombique.

La martensite α'

Comme dans le système fer-carbone, la trempe de l'austénite donne naissance à une martensite tétragonale centrée α' .

Les variations des paramètres a et c avec la composition sont les suivantes (4) :

$$a = 2,865 - 0,019 X \quad (\text{\AA})$$

$$c = 2,868 + 0,024 X \quad (\text{\AA})$$

X : nombre d'atomes d'azote pour 100 Fe.

A des concentrations en interstitiels égales, les températures M_s des martensites fer-azote et fer-carbone sont très voisines (4).

Le nitrure $Fe_{16}N_2\alpha''$

Jack (5) a montré qu'un revenu prolongé (7 jours à 120°C) de la martensite α' conduit à une distribution caractéristique des atomes d'azote. Le "nitrure" formé est le nitrure $Fe_{16}N_2\alpha''$ tétragonal de paramètres :

$$a_{\alpha''} = 5,72 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c_{\alpha''} = 6,29 \text{ \AA}$$

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE I

- (1) M. HANSEN *Constitution of binary alloys* (1967)
- (2) V.G. PARANJPE, M. COHEN, M. BEVER
et C.F. FLOE *J. Metals* (1950) 2, 261
- (3) K.H. JACK *Acta Cryst.* (1950) 3, 392
- (4) T. BELL et W.S. OWEN *J.I.S.I.* (1967) 205, 428
- (5) K.H. JACK *Acta Cryst.* (1952) 5, 404
- (6) K.H. JACK *Acta Cryst.* (1951) 208, 216

A N N E X E I I

NOTIONS DE SPECTROMETRIE MOSSBAUER

D'excellents ouvrages sont consacrés à la spectrométrie Mössbauer (1 à 9). Nous rappelons ici très brièvement quelques éléments utiles à notre étude.

L'effet

Dans le fer 57 la transition entre le niveau excité de spin nucléaire $\frac{3}{2}$ au niveau fondamental $\frac{1}{2}$ s'accompagne, pour une fraction f d'atomes, de l'émission d'un photon γ d'énergie $E_0 = 14,4$ KeV. E_0 est la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. L'énergie du photon est faiblement modifiée par les interactions noyau-environnement :

$\Delta E \sim 10^{-8}$ eV. La fraction sans recul, f , joue ici le même rôle que le facteur de Debye-Waller en rayons X.

L'absorption résonnante, sans émission ou absorption de phonons constitue l'effet Mössbauer.

Par effet Doppler, l'énergie E_0 des photons émis est modulée

$$\Delta E = E_0 \frac{v}{c}$$

v est la vitesse de déplacement de la source. La différence d'énergie entre les transitions correspondant à la source et à l'absorbeur est alors mesurée par une vitesse.

Les interactions noyau-environnement

Interaction électrostatique

Très sommairement, les interactions électrostatiques se traduisent par le déplacement isomérique δ qui correspond à un effet de taille et l'effet quadripolaire EQ qui correspond à un effet de forme.

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Z_e^2 (R_{ex}^2 - R_f^2) (|\psi_o^A|^2 - |\psi_o^S|^2).$$

(Z : numéro atomique ; e : charge de l'électron ; R_{ex} et R_f = rayon de noyau dans les états excité et fondamental ; $|\psi_o^A|^2$ densité d'électrons au noyau pour l'absorbeur ; $|\psi_o^S|^2$ même quantité pour la source).

L'effet quadripolaire EQ lève partiellement la dégénérescence des niveaux excités (figure 1).

$$EQ = 2 \epsilon = \frac{1}{2} e^2 q Q (1 + \frac{1}{3} \eta^2) \frac{1}{2}$$

Q est le moment quadripolaire nucléaire.

Si V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} sont les valeurs propres du tenseur du gradient de champ électrique et si $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ on pose $q = \frac{1}{e} V_{zz}$ et

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

EQ n'est différent de 0 que si la symétrie du nuage électronique qui entoure le noyau n'est pas cubique.

Interactions magnétiques

Le moment magnétique nucléaire placé dans un champ magnétique $\vec{H}$ entraîne une interaction magnétique qui lève la dégénérescence. Le spectre est

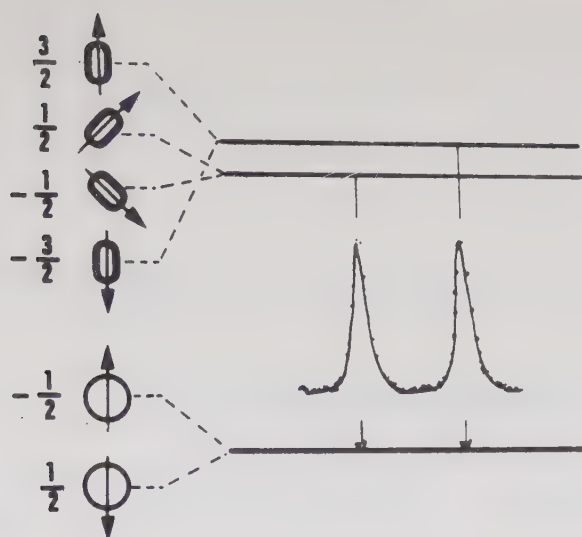


FIGURE 1

Levée de dégénérescence par le gradient de champ électrique

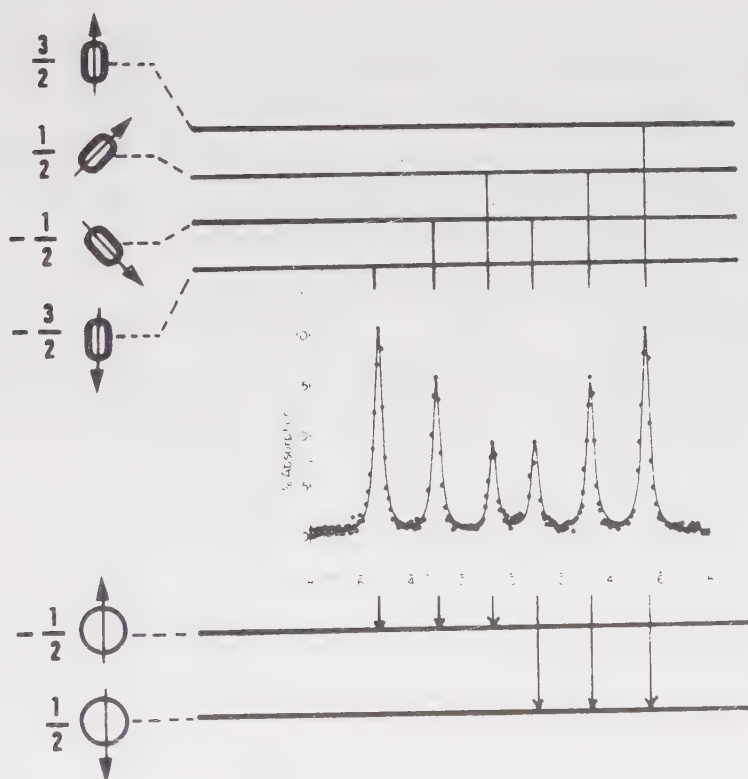


FIGURE 2

Levée de dégénérescence par le champ magnétique interne

alors formé des 6 pics comme l'indique la figure suivante (figure 2)

$$H \text{ KOe} = 31,13 \left(v_6 - v_1 \right) \text{ mm/s}$$

Si les interactions magnétiques et électriques sont combinées, les règles de sélection $\Delta I_z = 0 \pm 1$ sont encore applicables tant que l'effet quadru-
polaire est petit, la quantité ϵ mesurée par $\frac{1}{4} \{ (v_6 - v_5) - (v_2 - v_1) \}$ est
égale à

$$\frac{e^2qQ}{4} \left(\frac{3 \cos^2\theta - 1}{2} \right)$$

θ est l'angle formé par la direction de H avec l'axe du gradient de champ.
Les intensités des raies 1 2 3 et 6 5 4 sont proportionnelles à 3, 2, 1 si
l'échantillon ne présente aucune texture. Si par contre, les rayons γ font
avec le champ H un angle ψ , la dépendance angulaire des intensités est four-
nie par le tableau suivant :

Transitions	I_z	Dépendance angulaire
$\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	± 1	$\frac{3}{4} (1 + \cos^2\psi)$
$\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	0	$\sin^2\psi$
$\mp \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	∓ 1	$\frac{1}{4} (1 + \cos^2\psi)$

Forme des pics

La largeur naturelle des pics d'absorption est reliée à la du-
rée de vie nucléaire τ par la relation d'Heisenberg :

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$$

De nombreux effets sont susceptibles d'augmenter la largeur réelle Γ_a en

particulier l'épaisseur finie des échantillons. On définit alors une épaisseur effective $t = n \sigma_0 a f_a$.

(n est le nombre d'atomes de fer par centimètre carré, a la proportion de fer 57, σ_0 la section efficace d'absorption et f_a la fraction sans recul de l'absorbeur). Les variations de largeur Γ_a , d'intensité I_A , et d'aire en fonction de t sont alors données par la figure 3 où A est relié à la fonction $L(t)$ par la relation :

$$A = 0,5 \, f \, \Gamma \pi L(t).$$

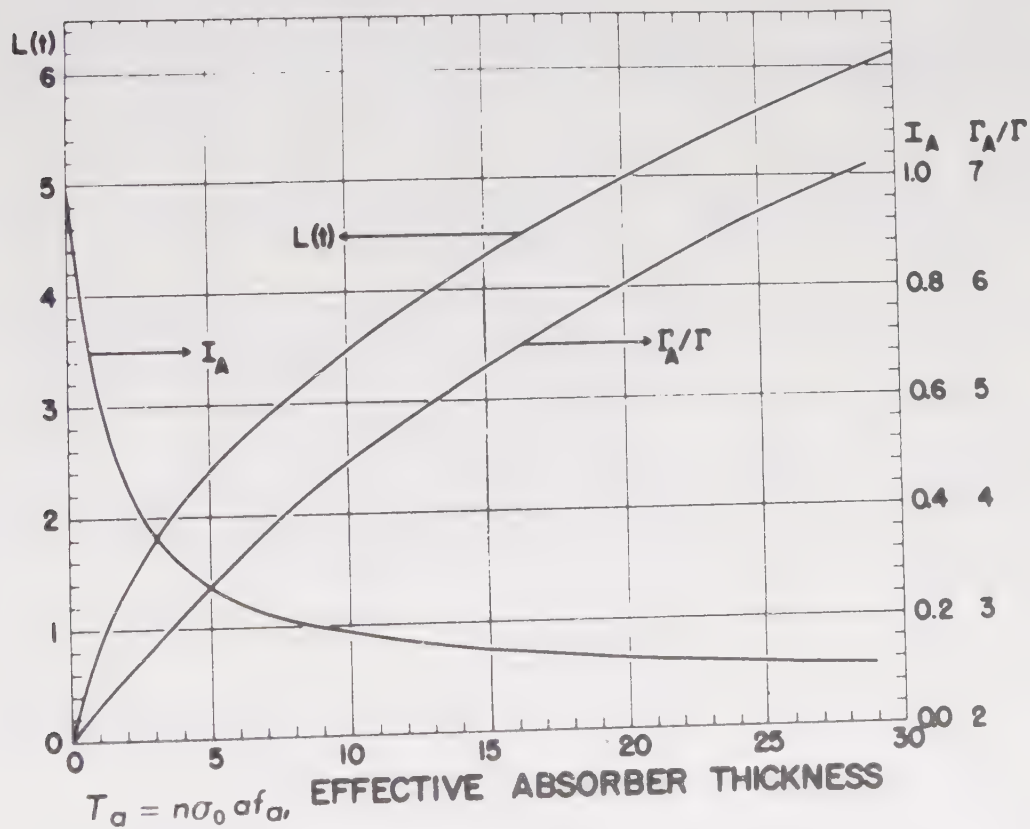


FIGURE 3
Influence de l'épaisseur effective sur l'amplitude, la largeur, et l'aire des pics.

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE II

- (1) A. ABRAGAM *L'effet Mössbauer et ses applications à l'étude des champs internes* (Gordon et Breach) (1964)
- (2) H. FRAUENFELDER *The Mössbauer Effect* (Benjamin) (1962)
- (3) P.D. FLINN *Publié dans Experimental Methods of Materials Research H. Herman* (Interscience) (1967)
- (4) V.I. GOL'DANSKII et R.H. HERBER *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy* (Academic Press) (1968)
- (5) V. GONSER *Mat. Sci. Eng.* (1968) 3, 1
- (6) N.N. GREENWOOD et T.C. GIBB *Mössbauer Spectroscopy* (1972) Chapman et Hall
- (7) C. JANOT *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique* (1972) Masson
- (8) L. MAY *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy* (Hilger) (1970)
- (9) G.K. WERTHEIM *Mössbauer Effect : Principles and Applications* (Academic Press) (1964)

ANNEXE III

GENERALITES SUR LE FROTTEMENT INTERIEUR

Nous ne ferons ici que donner très rapidement quelques éléments sur les mesures de frottement intérieur. Pour plus de détails le lecteur pourra se reporter aux ouvrages cités en référence (1 à 8). La dissipation d'énergie mécanique à l'intérieur même des matériaux est à l'origine d'un amortissement des oscillations. Cet amortissement est mesuré par le décrement logarithmique $\delta = \frac{1}{n} \log \frac{A_n}{A_0}$

(A_0 amplitude initiale ; A_n amplitude après n oscillations).

Par analogie avec la théorie des circuits on définit le facteur Q^{-1} par $Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi}$. On montre en outre que $\delta = \frac{1}{2} \frac{\Delta w}{w}$.

(Δ_w , énergie dissipée et w énergie mise en jeu au cours d'un cycle).

Dans le diagramme $\sigma(\epsilon)$ le déphasage de ψ sur ϵ est mesuré par $\text{tg } \psi = Q^{-1}$

Signification physique du frottement intérieur

A côté de l'aspect rhéologique qu'il présente, le frottement intérieur traduit des phénomènes physiques très souvent liés aux imperfections du réseau cristallin. Nous ne retiendrons que trois exemples.

Effet SNOEK

Cet effet très connu est particulièrement typique dans la ferrite au carbone. Lorsque l'on exerce une contrainte de traction dans la

direction [001] les conditions stériques deviennent plus favorables aux sites octaédriques z , l'énergie du cristal est abaissée lorsque ces sites sont occupés : il y a diffusion préférentielle sous l'action de la contrainte. La diffusion des atomes de carbone est caractérisée par une certaine fréquence ν d'autant plus élevée que la température est elle-même plus élevée. En gros, lorsque la fréquence ν est égale à celle du pendule, la dissipation d'énergie est maximale.

Interaction dislocation-défauts ponctuels

Ce deuxième exemple correspond au modèle de Granato et Lucke. Ces auteurs supposent la dislocation piégée par des points d'ancrage durs et des points d'épinglage mous. Lorsque $\sigma > \sigma_1$, la dislocation quitte les points d'épinglage. Le processus une fois amorcé continue de lui-même si bien que la variation de σ avec ε n'est pas linéaire et décrit un cycle dont l'aire mesure la dissipation d'énergie.

Transformation de phase

Lors d'une transformation polymorphique avec ou sans diffusion se produit une augmentation de Q^{-1} , la théorie de ces phénomènes est encore incertaine. Cependant, les caractéristiques de ces phénomènes ont été déterminées par l'expérience. Pour une transformation par cisaillement on note que :

- le pic est d'autant plus net que la vitesse de passage à la température de transformation est grande.
- la position des anomalies de Q^{-1} est indépendante de la fréquence.
- la hauteur du pic croît avec l'amplitude.

Nous n'avons donné qu'un aperçu très schématique des possibilités qu'offre la mesure de Q^{-1} . Susceptible de réagir à de nombreux phénomènes cette technique extrêmement sensible est en même temps puissante et délicate.

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE III

- (1) C. ZENER *Elasticity and Anelasticity of Metals*
Chicago Press (1948)
- (2) C. CRUSSARD, G. SAADA et J. PHILIBERT *Le frottement intérieur des métaux - Colloque de Saint-Germain-en-Laye (1960)*
- (3) B.N. FINKEL'SHTEIN *Relaxation phenomena in metals and Alloy*
(1963) Consultants bureau
- (4) W.A. MASON *Physical Acoustics III A (1966)* Academic Press
- (5) B.J. LAZAN *Damping of Materials and Members in structural mechanics (1968)* Pergamon
- (6) W. BENOIT, J. de FOUQUET J.J. PALTENGHI et B. VITTOZ *Colloque "Effets d'anélasticité dus aux défauts et aux transformations de phase dans les solides"*
- (7) P.F. GOBIN et J. PERREZ *Le frottement intérieur : application à la métallurgie physique (1972) Cercle d'études des métaux XII n° 1*
- (8) A.S. NOWICK et B.S. BERRY *Anelastic relaxation in crystalline solids (1972)* Academic Press

T A B L E D E S M A T I E R E S

<u>INTRODUCTION</u>		1
<u>CHAPITRE I</u>	<u>PROCEDES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</u>	
I.1 - <u>Elaboration des échantillons</u>		3
I.2 - <u>Technique Mössbauer</u>		6
I.2.1 Description du spectromètre utilisé		6
I.2.2 Mode opératoire et exploitation des résultats		8
I.3 - <u>Dispositif de mesure du frottement intérieur</u>		9
I.3.1 Le pendule de torsion		9
I.3.2 Chauffage et contrôle de la température	..	12
I.3.3 Dispositif de mesure automatique et asser- vissement		13
Bibliographie		14
<u>CHAPITRE II</u>	<u>CONDITIONS IMPOSEES AUX CONFIGURATIONS D'INTERSTITIELS DANS L'AUSTENITE FER-AZOTE</u>	
II.1 - <u>Contexte thermodynamique</u>		17
II.2 - <u>Etude par spectrométrie Mössbauer</u>		18
II.2.1 Conditions expérimentales imposées par l'exploitation des spectres de l'austéni- te		18
II.2.2 Dépouillement des spectres Mössbauer		20
II.2.3 Discussion		26

II.3 - <u>Evolution des configurations d'interstitiels en-</u> <u>dessous de 250°C</u>	29
II.4 - <u>Comportement anélastique</u>	30
II.4.1 Conditions expérimentales et résultats obtenus	30
II.4.2 Discussion	33
II.5 - <u>Conclusion</u>	38
Bibliographie	39

CHAPITRE III	LE NITRURE $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ CARACTERISTIQUES HYPERFINES - ECART A LA	
	<u>STOECHIMETRIE</u>	41
III.1 -	<u>Les structures magnétiques</u>	42
III.2 -	<u>Résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer sur</u> <u>$\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ stoechiométrique</u>	44
III.3 -	<u>Mise en évidence d'écarts à la stoechiométrie</u>	49
III.4 -	<u>Etats électroniques</u>	53
	Bibliographie	55

CHAPITRE IV	MISE EN ORDRE DES ATOMES D'AZOTE DANS LA MARTENSITE Fe-N	
ET PHENOMENES DE PRECIPITATION		57
IV.1	- <u>Evolution à basse température des martensites fer-carbone</u>	57
IV.1.1	Contexte métallurgique	58
IV.1.2	Etude par spectrométrie Mössbauer du vieillissement des martensites fer-carbone	59
IV.2	- <u>Etude par spectrométrie Mössbauer de la mise en ordre des atomes d'azote dans la martensite fer-azote</u>	62
IV.2.1	Revenu de la martensite fer-azote	62
IV.2.2	Résultats préliminaires	62
IV.2.3	Dépouillement numérique des spectres	64
IV.2.4	Description des environnements	70
IV.2.5	Etude des paramètres hyperfins	79

IV.3 -	<u>Evolution de la martensite fer-azote entre 20 et 160°C</u>	84
IV.3.1	Description qualitative des phénomènes observés	85
IV.3.2	Signification des stades I et II	87
IV.3.3	Signification du stade III	89
IV.3.4	Précipitation du nitrure $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$	90
IV.4 -	<u>Mise en ordre et précipitation étudiées par microscopie électronique</u>	92
IV.4.1	Diffraction des électrons dans la martensite fer-azote	92
IV.4.2	Diffraction électronique dans les martensites Fe-N et Fe-C	94
IV.4.3	Images de microscopie électronique dans la martensite fer-azote	95
IV.5 -	<u>Frottement intérieur dans les martensites fer-azote</u>	97
IV.5.1	Frottement intérieur dans les martensites fer-carbone	98
IV.5.2	Elaboration des échantillons	100
IV.5.3	Les résultats obtenus	101
IV.5.4	Discussion	105
IV.6 -	<u>Conclusion</u>	109
	Bibliographie	

CHAPITRE V

	<u>ETUDE DES DISTRIBUTIONS D'INTERSTITIELS DANS LES SOLUTIONS SOLIDES FER-AZOTE HEXAGONALES - ECHANGES ELECTRONIQUES DANS LES NITRURES ϵ ET ζ</u>	115
V.1 -	Structure des nitrures ϵ et ζ	115
V.2 -	Distribution d'interstitiels dans la solution aux concentrations voisines de 20 et 25 N pour 100 Fe	117

V.2.1	Conditions de préparation des échantillons	117
V.2.2	Dépouillement des spectres	118
V.2.3	Résultats concernant les propriétés magnétiques de Fe N ϵ	122
V.2.4	Distribution des interstitiels dans Fe ₄ N ϵ	124
V.3 -	<u>Autre configuration et réarrangements en-dessous de 200°C</u>	127
V.3.1	Solution solide Fe ₅ N ϵ désordonnée	127
V.3.2	Transformation $\epsilon \rightarrow \gamma'$	131
V.4 -	<u>Paramètres hyperfins des nitrures ϵ et ζ</u>	132
V.4.1	Les environnements rencontrés dans les solutions solides ϵ et ζ	133
V.4.2	Spectres Mössbauer d'alliages de concentrations comprises entre 30 et 50 N pour 100 Fe	133
V.4.3	Discussion	136
V.5 -	<u>Conclusions</u>	137
	Bibliographie	138
<u>CONCLUSIONS</u>		139
<u>ANNEXE I</u>		141
<u>ANNEXE II</u>		145
<u>ANNEXE III</u>		151

NOM DE L'ETUDIANT : FOCT Jacques

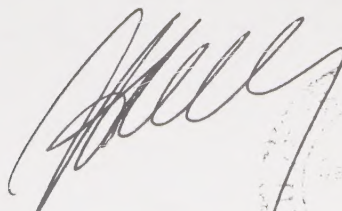
NATURE DE LA THESE : Doctorat ès Sciences Physiques

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 20 Juin 1973

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I


J.R. HELLUY

